

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 462**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

B32B 7/00 (2009.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2016 PCT/EP2016/058059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16169819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2016 E 16717323 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3286235**

54 Título: **Dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas**

30 Prioridad:

23.04.2015 EP 15164771

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

29.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZORN, MATTHIAS y
SCHUMACHER, KARL-HEINZ**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 462 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

Dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas

5 La invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas que contienen un polímero disperso y un polímero disuelto, así como a un procedimiento de varias etapas para preparar el polímero disperso. En una primera etapa, se prepara por polimerización en emulsión por radicales un primer polimerizado. En una segunda etapa, se prepara una dispersión polimérica acuosa en presencia del primer polimerizado. Los monómeros de la primera etapa comprenden monómeros con grupos ácidos. El polímero disuelto comprende monómeros con grupos oxazolina, así como monómeros hidrosolubles. Las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar como adhesivo para la preparación de películas compuestas.

10 Los adhesivos de laminación para la laminación de películas compuestas a base de dispersiones poliméricas acuosas requieren, por lo general, un reticulante para obtener un aumento de la resistencia a los productos químicos o resistencia al calor. A menudo, las dispersiones de adhesivo de laminación se formulan para ello con reticulantes de isocianato. Es desventajoso que estas formulaciones presenten un tiempo de procesamiento relativamente corto (llamado tiempo de empleo útil) y que puedan ser nocivos para la salud. Por lo general, las dispersiones poliméricas acuosas habituales requieren, además, cantidades de emulsionante relativamente altas para estabilizar la dispersión. Es desventajoso que grandes cantidades de emulsionante puedan reducir la adhesividad inmediata de formulaciones acuosas de adhesivo de laminación. Las mezclas poliméricas con polímeros no hidrosolubles, que contienen grupos oxazolina se describen en los documentos EP 0176609, US 4474923 y EP 0846731. Estas dispersiones poliméricas contienen cantidades de emulsionante relativamente altas, lo cual es desventajoso para aplicaciones como adhesivos de laminación de películas compuestas. Las dispersiones poliméricas para la laminación de películas compuestas sin monómeros de oxazolina se describen en el documento WO 2011/154920. Las dispersiones poliméricas libres de emulsionante preparadas en varias etapas para aplicaciones como películas de protección se describen en el documento WO 2014/187692. Los polímeros hidrosolubles que contienen grupos oxazolina se describen en el documento US 5.300.602.

25 La tarea consistía en poner a disposición dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas, que presentan un tiempo de empleo útil lo más largo posible, son lo menos nocivos posible para la salud y con las que se pueden preparar películas compuestas con la mejor resistencia posible a los productos químicos, la mejor adherencia inmediata posible y la mejor resistencia térmica posible.

30 Se halló que la tarea se puede solucionar por medio de las dispersiones poliméricas descritas a continuación. Es objeto de la invención una dispersión polimérica acuosa para la laminación de películas compuestas que contiene

(A) al menos un polímero disperso A, preparado por polimerización en emulsión por radicales,

35 - en donde primero se prepara en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión por radicales un primer polimerizado disperso en agua, en donde el primer polimerizado se prepara a partir de una primera composición, que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, en donde los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de la cantidad total de monómeros de la primera y la segunda etapa, y

40 - luego en una segunda etapa, se prepara una dispersión polimérica en medio acuoso y en presencia del primer polimerizado por polimerización en emulsión por radicales de una segunda composición distinta de la primera composición, que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados,

- en donde en total se usan menos de 0,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de monómeros del polímero (A), o ningún emulsionante, y

- en donde la temperatura de transición vítrea del polimerizado (A) preparado es inferior a 0 °C y

45 (B) al menos un polímero B disuelto en la dispersión polimérica acuosa, preparado por polimerización por radicales de

(b1) al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado con al menos un grupo oxazolina y

50 (b2) al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 10 % en peso, respecto de la cantidad total de monómero del polímero B, al menos de un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado, hidrófilo sin grupo oxazolina y con una solubilidad en agua de al menos 100 g/l, preferiblemente de al menos 200 g/l y con preferencia especial, de al menos 300 g/l a 25 °C,

y opcionalmente otros monómeros (b3).

Preferiblemente, la proporción de monómeros hidrosolubles (b2) en el polímero B es de menos del 50 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B.

5 La expresión "soluble en agua" o "hidrosoluble" designa en el sentido de la presente invención una solubilidad de la correspondiente sustancia en agua de al menos 100 g/l, preferiblemente, de al menos 200 g/l y con preferencia especial, de al menos 300 g/l. El experto sabe que la solubilidad en agua de sustancias depende de un valor pH y de la temperatura. La solubilidad en agua en el sentido de la presente invención se refiere a la temperatura ambiente (25 °C) y a la máxima solubilidad en agua que se puede alcanzar. La expresión "soluble en agua" comprende en especial también soluciones solubles en álcali de monómeros solubles en agua con grupos ácidos, es decir, que los monómeros en el intervalo de pH ácido existen como dispersiones y se disuelven en agua recién en el intervalo de pH alcalino. En especial, por "soluble en agua" se ha de entender que se obtienen fases homogéneas, transparentes, acuosas.

10 También es objetivo de la invención un correspondiente procedimiento para preparar dispersiones poliméricas acuosas. El procedimiento descrito comprende la preparación de dispersiones de poliacrilato en especial para usar en la laminación de películas compuestas mediante un llamado procedimiento en un solo recipiente, especialmente adaptado, que se basa en la estabilización de polimerizados en emulsión por coloides formados "in situ", es decir, formados directamente antes o durante la polimerización en emulsión.

15 Preferiblemente, el polímero A disperso o el polímero A disperso y el polímero B disuelto no contienen grupos amino.

La relación molar de grupos ácidos del polímero A a grupos oxazolona del polímero B va preferiblemente de 20:1 a 1:1, con preferencia especial, de 10:1 a 2:1.

La relación en peso de polímero A a polímero B va preferiblemente de 5:1 a 50:1 con preferencia especial, de 10:1 a 30:1.

20 El principio del procedimiento según la invención se basa en la formación preferiblemente controlada por siembra de pequeñas partículas poliméricas en dispersión acuosa en una primera etapa de polimerización por polimerización por radicales de una primera composición monomérica, que contiene al menos un monómero etilénicamente insaturado con al menos un grupo ácido (por ejemplo, de una mezcla de (met)acrilato de alquilo y ácido (met)acrílico), así como posterior neutralización y posterior alimentación de los monómeros principales, por ejemplo, de una mezcla de (met)acrilatos de alquilo, y opcionalmente estireno y otros monómeros ácidos. Las partículas formadas en la primera etapa se pueden disolver después de la neutralización y estabilizar como coloides de protección la dispersión polimérica según la invención. Al comienzo de la reacción de la primera etapa, el valor del pH se reduce constantemente en el recipiente de reacción por adición continua de ácido. Como resultado de ello, las partículas de polimerizado formadas en la primera etapa de polimerización no están disueltas. Recién con la neutralización antes o durante la segunda etapa de polimerización (por ejemplo, por adición de amoníaco), se disuelven las partículas de polimerizado formadas al principio y representan a continuación los coloides de protección que pueden actuar en la polimerización en emulsión que se usa con adición de los monómeros principales como coloides de protección estabilizantes de la dispersión, ya que se componen preferiblemente de unidades no polares de (met)acrilato de alquilo y unidades polares de ácido (met)acrílico. Preferiblemente, la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a un valor pH inferior a 5 y antes o durante la polimerización de la segunda etapa, se neutralizan los grupos ácidos del primer polimerizado con una base volátiles, de modo que el valor pH de la dispersión polimérica al final de la segunda etapa sea mayor que 5. Una base volátil preferida es, por ejemplo, amoníaco, por ejemplo, en forma de una solución acuosa de amoníaco.

40 También son objetivo de la invención el uso de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención como adhesivo de laminación en la preparación de los adhesivos de laminación o en la preparación de películas compuestas, las correspondientes películas compuestas, así como un correspondiente procedimiento para preparar películas compuestas, en donde se proporciona una dispersión polimérica acuosa según la invención y al menos se adhieren entre sí dos películas usando la dispersión polimérica acuosa.

45 A continuación, ocasionalmente se usa la denominación "(met)acril..." y denominaciones similares como abreviatura de "acril... o metacril...". En la denominación (met)acrilato de alquilo Cx y denominaciones análogas, x significa la cantidad de los átomos de C del grupo alquilo.

50 La temperatura de transición vítrea se determina por calorimetría diferencial de barrido (norma ASTM D 3418-08, la llamada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polimerizado de la dispersión polimérica es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (tasa de calentamiento 20 °C/min).

Las solubilidades indicadas, por ejemplo, solubilidades en agua, se miden en condiciones normales, a una temperatura de 25 °C y una presión de 1013 mbar. Las solubilidades de los monómeros se determinan de manera tal que se vierta gota a gota monómero en agua desionizada hasta que se produzca una interfaz visible.

Polímero (A) disperso

55 El polímero (A) disperso se puede obtener por polimerización en emulsión por radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). La polimerización tanto de la primera como también de la segunda etapa se lleva a cabo en este caso preferiblemente sin emulsionante o con poco emulsionante en el sentido de que no se

añade ningún emulsionante para estabilizar la dispersión polimérica según la invención. Los emulsionantes son sustancias añadidas a la mezcla de polimerización, no poliméricas, anfífilas, tensioactivas. Las cantidades escasas de emulsionantes, que están condicionadas, por ejemplo, por el uso de semillas de polímero estabilizadas por emulsionante, no son nocivas en este caso. Se usan en total menos de 0,5 partes en peso, en especial menos de 0,4 partes en peso, menos de 0,3 partes en peso respecto de 100 partes en peso de monómeros de la dispersión polimérica, o ningún emulsionante. En especial, preferiblemente tampoco se usa un emulsionante reactivo, es decir, copolimerizable.

En la primera etapa, se prepara un polimerizado producido a partir de monómeros que comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, preferiblemente de 1 a 10 partes en peso respecto de 100 partes en peso de la cantidad total de monómeros de la primera y la segunda etapa. Preferiblemente, se copolimerizan en la primera etapa monómeros que presentan grupos ácidos (monómeros ácidos) con monómeros sin grupos ácidos, en especial monómeros no iónicos. La relación en peso de monómeros que presentan grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos está en la mezcla de monómeros de la primera etapa de polimerización preferiblemente en el intervalo de 0,5:99,5 a 30:70, preferiblemente de 1:99 a 20:80 o de 5:95 a 15:85.

El polimerizado de la primera etapa no es soluble en agua a bajos valores de pH de, por ejemplo, 2 a 3 y con grupos ácidos no neutralizados, pero se dispersa en agua. Cuando antes de la polimerización de la segunda etapa se añade un agente de neutralización, se eleva con mayor grado de neutralización de los grupos ácidos la solubilidad en agua del polimerizado de la primera etapa. Con mayor solubilidad en agua, el polimerizado de la primera etapa puede actuar como coloide de protección para el polímero de la segunda etapa y estabilizar la dispersión polimérica con alto contenido de sólido polimérico. Los coloides de protección sin compuestos poliméricos que durante una solvatación unen grandes cantidades de agua y están en condiciones que estabilizan dispersiones de polímeros insolubles en agua. Contrariamente a los emulsionantes, por lo general no reducen la tensión interfacial entre partículas poliméricas y el agua. El peso molecular medio en número de los coloides de protección está preferiblemente por encima de 1000 g/mol, en especial por encima de 2000 g/mol y preferiblemente es de hasta 50000 g/mol o de hasta 10000 g/mol, por ejemplo, de 1000 a 100000 g/mol, de 1000 a 10000 g/mol o de 2000 a 10000 g/mol.

Los polimerizados de la primera etapa que se vuelven activos en la neutralización como coloides de protección se usan preferiblemente en una cantidad del 1 al 60 % en peso o del 5 al 50 % en peso, o del 7 al 40 % en peso o del 10 al 30 % en peso (en especial cuando el contenido de sólidos total de la dispersión polimérica según la invención es superior al 50 % en peso), respecto del 100 % en peso de los monómeros por polimerizar de todas las etapas.

Los grupos ácidos del polimerizado de la primera etapa se neutralizan parcial o totalmente con bases apropiadas. Preferiblemente, se usan bases volátiles, en especial bases orgánicas volátiles o amoníaco. El amoníaco se usa preferiblemente en forma de solución acuosa de amoníaco. Las bases volátiles o bien las aminas volátiles son preferiblemente aquellas con un punto de ebullición inferior a 60 °C, preferiblemente inferior a 20 °C a presión normal.

Los monómeros con grupos ácidos (monómeros ácidos) se usan en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso y preferiblemente menos de 5 partes en peso en 100 partes en peso de monómeros, por ejemplo, de 0,1 a 4 partes en peso. Los monómeros ácidos son monómeros ácidos etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferiblemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que presentan 3 a 6 átomos de C en la molécula. Los ejemplos de ellos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Se prefieren ácido itacónico, ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, se prefieren en especial ácido itacónico y ácido acrílico.

Los monómeros ácidos usados en la primera etapa se pueden copolimerizar en la primera etapa con monómeros sin grupo ácido. El polimerizado de la primera etapa se forma preferiblemente a partir de al menos el 40 % en peso de monómeros principales no iónicos definidos más abajo con mayor detalle, así como un segundo tipo de monómero, seleccionado de monómeros ácidos etilénicamente insaturados. El polimerizado de la primera etapa puede estar formado, más allá de ello, opcionalmente por otros monómeros, preferiblemente no iónicos. El polimerizado de la primera etapa está constituido preferiblemente de al menos el 40 % en peso, en especial del 40 al 80 % en peso o del 50 al 80 % en peso de monómeros principales, que están seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros. Los monómeros principales para el polimerizado de la primera etapa son, por ejemplo, éster alquílico 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. En especial, también son apropiadas las mezclas del éster alquílico del ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en cuenta viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilnitrilo y

metacrilnitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, con preferencia, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo se han de mencionar, por ejemplo, éter vinilmetílico o éter vinilisobutílico. Se prefiere el éter vinílico de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos se han de mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros principales para el polimerizado de la primera etapa se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, en especial acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈.

Muy especialmente, el polimerizado de la primera etapa (independientemente de los monómeros ácidos) es un llamado acrilato puro, es decir, independientemente de los monómeros ácidos está formado en forma exclusiva de derivados del ácido (met)acrílico (por ejemplo, sus ésteres).

10 En una realización preferida, se trata en el caso del polimerizado de la primera etapa de un copolímero que

(i) se usa en una cantidad del 5 al 40 % en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar en la primera y la segunda etapa,

(ii) está compuesto en al menos el 50 % en peso y hasta el 99,9 % en peso de monómeros principales, que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, y mezclas de estos monómeros, y

15 (iii) está compuesto en al menos el 0,1 % en peso y hasta el 15 % en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados, que se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y su mezcla.

En una realización de la invención, se usa en la polimerización de la primera etapa al menos un regulador del peso molecular. Por medio de él, se puede reducir mediante una reacción de interrupción de cadena la masa molar del polimerizado en emulsión. Los reguladores se unen en este caso al polímero, en general, al extremo de la cadena. La cantidad de reguladores es, en especial, de 0,05 a 4 partes en peso, con preferencia especial, de 0,05 a 0,8 partes en peso y con preferencia muy especial, de 0,1 a 0,6 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros por polimerizar. Los reguladores apropiados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol tales como tert-butilmercaptano, éster etilhexílico de ácido tioglicílico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc.-dodecilmercaptano. En el caso de los reguladores, se trata en general de compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, en especial inferior a 1000 g/mol.

En una realización preferida de la invención, la polimerización de la primera etapa se realiza en presencia de látex de siembra. El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas poliméricas finas con un diámetro de partícula medio de preferiblemente 20 a 40 nm. El látex de siembra se usa en una cantidad preferiblemente del 0,05 al 5 % en peso, con preferencia especial, del 0,1 al 3 % en peso, respecto de la cantidad total de monómero de la primera y la segunda etapa. Es apropiado, por ejemplo, un látex a base de poliestireno o a base de metacrilato de polimetilo. Un látex de siembra preferido es siembra de poliestireno.

En el caso de los monómeros usados para la polimerización de la segunda etapa se trata preferiblemente de al menos el 60 % en peso, preferiblemente de al menos el 80 % en peso, por ejemplo, del 80 al 99,5 % en peso, con preferencia especial, de al menos el 90 % en peso de uno o varios de los monómeros principales descritos más abajo. Los monómeros principales se seleccionan preferiblemente del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Se han de mencionar, por ejemplo, éster alquílico 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 especialmente apropiadas las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en cuenta viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilnitrilo y metacrilnitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, con preferencia, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres vinílicos se han de mencionar, por ejemplo, éter vinilmetílico o éter vinilisobutílico. Se prefiere el éter vinílico de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos se han de mencionar butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros principales para la polimerización de la segunda etapa se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, en especial los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈ y compuestos vinilaromáticos, en especial estireno y sus mezclas. Se prefieren muy especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, los monómeros para la polimerización de la segunda etapa pueden comprender otros monómeros, por ejemplo, monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se han de mencionar, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, así como (met)acrilamida. Como otros monómeros se han de mencionar, más allá de ello, mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Como otros monómeros se han de mencionar también monómeros reticulantes. Preferiblemente, los monómeros usados en la segunda etapa comprenden como máximo 1 parte en peso o ningún monómero con grupos ácidos, por ejemplo, de 0 a 1 parte en peso o de 0,05 a 0,5 partes en peso, respecto de la suma de los monómeros de la primera y de la segunda etapa.

En especial, los monómeros para la polimerización de la segunda etapa en al menos el 60 % en peso, con preferencia especial, en al menos el 80 % en peso, por ejemplo, del 60 al 99,5 % en peso, y con preferencia muy especial, en al menos el 95 % en peso se seleccionan de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₂₀.

Los monómeros apropiados para la primera y/o la segunda etapa de polimerización también son en especial (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de ciclohexilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de isobutilo, (met)acrilato de tert-butilo, metacrilato de terc.-butilaminoetilo, metacrilato de ureído y sus mezclas.

Preferiblemente, en el caso de los polimerizados de la primera y la segunda etapa (independientemente de los monómeros ácidos) se trata de acrilatos puros, es decir, se forman, independientemente de los monómeros ácidos (por ejemplo, ácido (met)acrílico y/o ácido itacónico) exclusivamente de derivados del ácido (met)acrílico (por ejemplo, sus ésteres).

Preferiblemente, los monómeros de la polimerización de la segunda etapa se seleccionan de modo tal que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa esté en el intervalo de -45 °C a +15 °C, en especial de -40 °C a +5 °C. Mediante una variación dirigida del tipo y la cantidad de monómeros, le es posible al experto según la invención preparar composiciones poliméricas, cuyos polímeros presentan una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. Es posible una orientación 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, vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) rige para el cálculo de la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos en una buena aproximación:

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

en donde x¹, x²... xⁿ significan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ... n y T_g¹, T_g², ... T_gⁿ significan las temperaturas de transición vítrea de los polimerizados compuestos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ... n en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y se detallan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed., Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de homopolimerizados son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989. Para el acrilato de etilo se usa un valor de -13 °C.

La temperatura de transición vítrea real del polímero disperso de la dispersión polimérica según la invención (primera y segunda etapa) está preferiblemente en el intervalo de menos de 0 °C, por ejemplo, de -40 °C a menos de 0 °C. La temperatura de transición vítrea real se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (norma ASTM D 3418-08, llamada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polimerizado de la dispersión polimérica es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (tasa de calentamiento 20 °C/min).

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 va preferiblemente de 5:95 a 50:50 o de 5:95 a 40:60, con preferencia especial, de 10:90 a 30:70.

La preparación de la dispersión polimérica según la invención se realiza por polimerización en emulsión. En el caso de la polimerización en emulsión, se polimerizan compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) en agua, en donde usualmente se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección o bien estabilizantes como compuesto tensioactivos para la estabilización de las gotitas monoméricas y de las partículas poliméricas formadas luego a partir de los monómeros. Pero según la invención, tanto la polimerización de la primera etapa como también la polimerización de la segunda etapa se realizan totalmente o casi sin emulsionante. Para la estabilización de la dispersión polimérica producida en la polimerización de la segunda etapa, se usa el polimerizado de la primera etapa, que se transforma in situ por adición de agentes neutralizantes de un polímero insoluble en agua que no actúa como coloide de protección en un polímero soluble en agua que actúa como coloide de protección.

Preferiblemente, la neutralización de grupos ácidos del primer polimerizado se produce por adición de un agente neutralizante antes y/o durante (con preferencia especial, durante) la polimerización de la segunda etapa. Después

de la adición de todos los monómeros, está contenida preferiblemente la cantidad de agente neutralizante necesaria para la neutralización de al menos el 10 %, preferiblemente del 30 al 100 % o del 30 al 90 % de equivalentes de ácido en el recipiente de polimerización.

5 La polimerización en emulsión de la primera y la segunda etapa se puede iniciar con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo. Como iniciador son apropiados también los llamados sistemas de iniciadores de reducción-oxidación (rédox). Los sistemas de iniciadores rédox están compuestos por al menos un agente de reducción mayormente inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación, se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya previamente mencionados para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes de reducción, se trata, por ejemplo, de sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetansulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores rédox se pueden usar empleando al mismo tiempo compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios niveles de valencia. Los sistemas de iniciadores rédox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/ácido hidroximetansulfínico de sodio. Cada uno de los componentes, por ejemplo, el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetansulfínico y disulfito de sodio.

Los iniciadores mencionados se usan mayormente en forma de soluciones acuosas, en donde la concentración inferior se determina por la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la concentración inferior se determina por la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración de los iniciadores va del 0,1 al 30 % en peso, preferiblemente del 0,5 al 20 % en peso, con preferencia especial, del 1,0 al 10 % en peso, respecto de los monómeros por polimerizar. También se pueden usar varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización de la segunda etapa, se pueden usar los reguladores del peso molecular antes mencionados. Preferiblemente, la polimerización de la segunda etapa se realiza sin adición de otros reguladores del peso molecular.

La polimerización en emulsión se realiza en general de 30 a 130 °C, preferiblemente de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto únicamente por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con ella como el metanol. Preferiblemente, se usa solo agua. La polimerización en emulsión de la primera etapa se puede llevar a cabo tanto como proceso en lotes como también en forma de un procedimiento de adición, incluyendo la forma gradual o por gradiente. En la polimerización, para regular mejor el tamaño de partícula, se dispone preferiblemente una semilla de polímero.

La forma en que se añade el iniciador en el curso de la polimerización en emulsión acuosa de radicales al recipiente de polimerización es conocida por el experto en la técnica. Se puede disponer por completo en el recipiente de polimerización, como también en función de su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa de radicales en forma continua o gradual. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciadores como también de la temperatura de polimerización. Preferiblemente, se dispone una parte y el resto se adiciona de acuerdo con el consumo de la zona de polimerización. Para eliminar el monómero residual, se añade usualmente iniciador también después de finalizada la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir, después de una conversión de los monómeros de al menos el 95 %. Cada uno de los componentes se puede añadir al reactor en el procedimiento de adición desde arriba, del costado o desde abajo a través del fondo del reactor.

En la polimerización en emulsión, se obtienen dispersiones acuosas del polímero por lo general con contenidos de sólidos del 15 al 75 % en peso, preferiblemente del 40 al 75 % en peso, con preferencia especial, superior o igual al 50 % en peso. Para un alto rendimiento espacio/tiempo del reactor, se prefieren dispersiones con un contenido de sólidos lo más alto posible. A fin de lograr contenidos de sólidos >60 % en peso, se deberá ajustar una granulometría bi- o polimodal, ya que, de lo contrario, la viscosidad es demasiado alta, y la dispersión ya no se puede manipular. La producción de una nueva generación de partículas se puede llevar a cabo, por ejemplo, por adición de semillas, por adición de cantidades en exceso de emulsionante o por adición de miniemulsiones. Otra ventaja asociada con la baja viscosidad con un alto contenido de sólidos es el comportamiento de recubrimiento mejorado con altos contenidos de sólidos. La producción de una nueva o de nuevas generaciones de partículas puede llevarse a cabo en cualquier momento. Se rige según la distribución del tamaño de partículas pretendida para una baja viscosidad.

El polimerizado preparado de este modo se usa preferiblemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución del tamaño de las partículas dispersas puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de la distribución del tamaño de partículas monomodal, el tamaño medio de partícula de las partículas de polímeros dispersas en la dispersión acuosa es preferiblemente inferior a 400 nm, en especial inferior a 200 nm. Por tamaño medio de partícula se entiende en este documento 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 el valor d_{50} . La distribución

del tamaño de partícula se puede medir de modo conocido por cromatografía hidrodinámica (HDC). En el caso de una distribución del tamaño de partícula bi- o multimodal, el tamaño de partícula puede ser de hasta 1000 nm. El valor pH de la dispersión polimérica se regula preferiblemente a un pH mayor que 5, en especial a un valor pH de entre 5,5 y 8.

5 Polímero (B) disuelto

El polímero (B) disuelto en la dispersión polimérica acuosa se puede preparar por polimerización por radicales, preferiblemente por polimerización en solución a partir de

(b1) al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado con al menos un grupo oxazolina, y

10 (b2) al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 7 % en peso o al menos el 10 % en peso, respecto de la cantidad total de monómero del polímero B, al menos de un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado, hidrófilo sin grupo oxazolina y con una solubilidad en agua de al menos 100 g/l, preferiblemente al menos 200 g/l a 25 °C y

(b3) opcionalmente otros monómeros distintos de los monómeros (b1) y (b2).

15 En el caso de los monómeros (b2) que presentan grupos ácidos, la solubilidad en agua se refiere en cada caso a los grupos ácidos neutralizados.

Los monómeros (b1) que presentan grupos oxazolina se usan preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 10 a 60 partes en peso, con preferencia especial, de 25 a 50 partes en peso en 100 partes en peso de la suma de los monómeros del polímero (B).

20 Los monómeros hidrófilos (b2) se usan preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 5 a 50 partes en peso, con preferencia especial, de 7 a 25 partes en peso en 100 partes en peso de la suma de los monómeros del polímero (B).

25 Los monómeros (b3) opcionales se usan preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0 a 85 partes en peso, por ejemplo, de 30 a 85 partes en peso, con preferencia especial, de 40 a 60 partes en peso en 100 partes en peso de la suma de los monómeros del polímero (B).

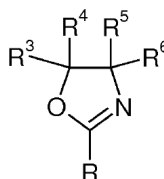
Los polímeros solubles en agua apropiados de monómeros que contienen grupos oxazolina, copolimerizados con monómeros hidrófilos, se describen, por ejemplo, en el documento US 5.300.602.

30 Preferiblemente, se usan monómeros que contienen grupos oxazolina exclusivamente en el polímero (B) soluble y no en el polímero (A) disperso. En el caso de los monómeros que presentan grupos oxazolina, se trata de monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina, en especial al menos un grupo 2-oxazolina (a continuación, también mencionado monómero de oxazolina). Preferiblemente, el monómero comprende un grupo oxazolina, en especial precisamente un grupo 2-oxazolina.

35 En el caso de un monómero de oxazolina, se trata de un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo oxazolina. En el sentido de la presente invención, un grupo oxazolina designa un compuesto heterocíclico que comprende un anillo de cinco miembros que comprende exactamente un átomo de oxígeno y exactamente un átomo de nitrógeno. En especial, en el caso del grupo oxazolina se trata de un grupo 2-oxazolina que se puede describir por medio del siguiente elemento estructural.



Preferiblemente, se trata en el caso del monómero de oxazolina de un compuesto según la fórmula:



40

en donde los radicales tienen los siguientes significados:

R es un radical alqueno C₂₋₂₀, que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan, de modo independiente entre sí, de H, halógeno, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀,

arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-32} , hidroxialquilo C_{1-20} , aminoalquilo C_{1-20} y haloalquilo C_{1-20} , preferiblemente seleccionado de H, halógeno y alquilo C_{1-20} .

5 Un grupo etilénicamente insaturado designa un enlace doble terminal $C=C$. Alquilo designa un radical univalente compuesto por un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente por una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que comprende en especial 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 18 átomos de carbono, con preferencia especial, 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo, en el caso del radical alquilo, se puede tratar de metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

10 Alquenilo designa un radical univalente compuesto por una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, que comprende en especial 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, con preferencia especial, 2 a 12 átomos de carbono, que comprende uno o varios enlaces dobles $C-C$, en donde los enlaces dobles $C-C$ pueden aparecer dentro de la cadena hidrocarbonada o al final de la cadena hidrocarbonada (enlace doble $C=C$ terminal). A modo de ejemplo, en el caso de un radical alquenilo, se puede tratar de un radical alilo.

Arilo designa un grupo hidrocarbonado aromático sustituido o no sustituido, que comprende en especial 6 a 20 átomos de carbono. A modo de ejemplo, en el caso del radical arilo, se puede tratar de un grupo fenilo.

15 Arilalquilo designa un radical univalente derivado de un radical alquilo lineal o ramificado, que comprende en especial 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, con preferencia especial, 2 a 12 átomos de carbono, por intercambio de uno o varios átomos de hidrógeno por un grupo arilo, en donde el grupo arilo es un grupo hidrocarbonado aromático sustituido o no sustituido, que comprende en especial 6 a 14 átomos de carbono. A modo de ejemplo, en el caso del grupo hidrocarbonado aromático, se puede tratar de fenilo; por ejemplo,
20 en el caso del radical arilalquilo, se puede tratar de un radical bencilo.

Halógeno designa un sustituyente seleccionado de flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

25 Haloalquilo designa un radical univalente derivado de un radical alquilo lineal o ramificado, que comprende en especial 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 18 átomos de carbono, con preferencia especial, 2 a 12 átomos de carbono, por intercambio de uno o varios átomos de hidrógeno por un átomo de halógeno ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, en especial Cl). Lo mismo rige para los radicales hidroxialquilo y aminoalquilo.

30 Preferiblemente, R es un radical alquenilo C_{1-10} , preferiblemente un radical alquenilo C_{1-6} , que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado. En una realización preferida, el radical R comprende exactamente un grupo etilénicamente insaturado. El radical R se selecciona en especial de vinilo, alilo, isopropenilo (2-propen-2-ilo), 2-propen-1-ilo, 3-buten-1-ilo o 4-buten-1-ilo. Con preferencia especial, R es vinilo o isopropenilo, con preferencia especial, isopropenilo.

35 Se prefieren los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 seleccionados, de modo independiente entre sí, de H, halógeno, alquilo C_{1-10} , arilo C_{6-12} , arilalquilo C_{7-13} , alcoxi C_{1-10} , hidroxialquilo C_{1-10} , aminoalquilo C_{1-10} y haloalquilo C_{1-10} ; en especial, se seleccionan de H y alquilo C_{1-6} , con preferencia especial, de H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, en especial se seleccionan de H, metilo y etilo. En una realización preferida, se trata en al menos dos de los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 de H. En una realización preferida, se trata en el caso de los radicales R^3 y R^4 de H. En una realización preferida, se trata en el caso de todos los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 de H. En una realización preferida, se trata en al menos dos de los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 de H.

40 En una realización preferida, los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan, de modo independiente entre sí, de H, metilo y etilo y en el caso de al menos dos de los radicales R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , se trata de H, preferiblemente en el caso de los radicales R^3 y R^4 se trata de H.

45 Con preferencia especial, en el caso de los monómeros de oxazolona se trata de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-vinil-4-etil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolona y 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona. Se prefiere en especial el uso de 2-vinil-2-oxazolona y/o 2-isopropenil-2-oxazolona, con preferencia especial, 2-isopropenil-2-oxazolona (iPOx).

Los monómeros hidrófilos solubles en agua (b2) son monómeros con una solubilidad en agua de al menos 100 g/l, preferiblemente de al menos 200 g/l a 25 °C.

50 Los monómeros solubles en agua (b2) son, por ejemplo, monómeros con grupos ácidos (monómeros ácidos, en donde la solubilidad en agua se refiere a su forma desprotonada), monómeros con grupos polialquilenglicol, así como amidas polimerizables.

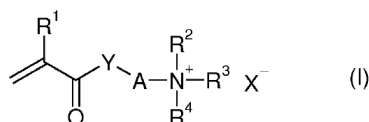
Como monómeros ácidos se pueden usar los mismos monómeros ácidos como se describió anteriormente para los monómeros ácidos de la primera etapa de polimerización del polímero disperso.

Los monómeros con grupos polialquilenglicol son, por ejemplo, (met)acrilatos de polialquilenglicol y (met)acrilatos de alcóxipolialquilenglicol, preferiblemente, con 2, 3 y/o 4 átomos de C en la unidad de alquilenglicol y preferiblemente 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo y preferiblemente con al menos 3 en especial al menos 5 unidades de alquilenglicol, por ejemplo, de 3 a 70, con preferencia especial, de 5 a 15 unidades de alquilenglicol. Se prefieren monómeros con grupos polietilenglicol preferiblemente con al menos 3, en especial al menos 5 unidades de etilenglicol, por ejemplo, de 3 a 70, con preferencia especial, de 5 a 15 unidades de etilenglicol. Productos comerciales apropiados son, por ejemplo, Bisomer® MPEG350MA y Bisomer® MPEG550MA.

Otros monómeros hidrosolubles (b2) son, por ejemplo, monómeros hidrosolubles aniónicos monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos un grupo aniónico a base de un ácido con un valor pKs de menos de 2, en especial monómeros con al menos un grupo ácido sulfónico, en especial sus sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales de sodio o de potasio, así como las sales de amonio. Aquí se cuentan las sales de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturadas, en especial ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acriloxietansulfónico o ácido 2-metacriloxietansulfónico, ácido 3-acriloxi- o 3-metacriloxipropansulfónico o ácido vinilbencensulfónico.

Entre los monómeros (b2) se cuentan, además, monómeros hidrosolubles no iónicos monoetilénicamente insaturados. Ejemplos de ellos son las amidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados previamente mencionados, en especial acrilamida o metacrilamida, ésteres de hidroxialquilo de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ alfa,beta-etilénicamente insaturados o de los ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ alfa,beta-etilénicamente insaturados previamente mencionados, en especial acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, ésteres de los ácidos mono- o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados previamente mencionados con polialquilenglicoles C₂-C₄, en especial los ésteres de estos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o alquil-polietilenglicoles, en donde el radical (alquil)polietilenglicol presenta preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 100 a 3000 g/mol, con preferencia especial, de 200 a 1000 g/mol o de 3 a 70, con preferencia especial, de 5 a 15 unidades de etilenglicol. Entre los monómeros (b2) se cuentan, además, N-vinilamidas tales como N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o N-vinilcaprolactama.

Entre los monómeros (b2), se cuentan, además, monómeros hidrosolubles catiónicos monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos un grupo catiónico y/o al menos un grupo protonable acuoso. Entre estos monómeros, se cuentan en especial aquellos que presentan un grupo amino protonable, un grupo amonio cuaternario, un grupo imino protonable o un grupo imino cuaternizado. Los ejemplos de monómeros con un grupo imino protonable son N-vinilimidazol o vinilpiridina. Los ejemplos de monómeros con un grupo imino cuaternizado son sales de N-alquilvinilpiridinio o sales de N-alquil-N'-vinilimidazolinio como cloruro o monosulfato de N-metil-N'-vinilimidazolinio. Entre estos monómeros se prefieren en especial los monómeros de la fórmula general I



en donde

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en especial hidrógeno o metilo,

R², R³ son, de modo independiente entre sí, alquilo C₁-C₄, en especial metilo, y

R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en especial hidrógeno o metilo,

Y representa oxígeno, NH o NR⁵ con R⁵ = alquilo C₁-C₄,

A representa alquileno C₂-C₈, por ejemplo, 1,2-etandiilo, 1,2- o 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo o 2-metil-1,2-propandiilo, que opcionalmente está interrumpido por 1, 2 o 3 átomos de oxígeno no adyacentes, y

X⁻ representa un equivalente aniónico, por ejemplo, halogenuros tales como Cl⁻, BF₄⁻, HSO₄⁻, 1/2 SO₄²⁻ o CH₃OSO₃⁻, y R⁴ = H, las bases libres de los monómeros de la fórmula I.

Los ejemplos de tales monómeros son acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metocloruro de acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilamida de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilamida de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilamida de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, metacrilamida de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, cloruro de metacrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de metacrilamida de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, cloruro de acrilamida de 2-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de metacrilamida de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilo, cloruro de acrilamida de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, así como los correspondientes monosulfatos o sulfatos. Se prefieren acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metocloruro de acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo o metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo.

Los monómeros (b2) preferidos son las sales de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, acrilamida, metacrilamida y los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con polietilenglicol o alquil-polietilenglicol. Los monómeros (b2) de particular preferencia son metacrilato de metoxi-polietilenglicol con un promedio de 8 a 12 unidades de etilenglicol (por ejemplo, Bisomer MPEG 550 MA, Bisomer MPEG 350 MA de Geo Specialties) y sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Los demás monómeros (b3) se usan preferiblemente en cantidades tales que no perjudican la solubilidad del polímero (B) en la dispersión polimérica de modo esencial. Los monómeros (b3) son, por ejemplo, monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, no iónicos seleccionados del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros. Los monómeros (b3) son, por ejemplo, éster alquílico 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. En especial, también, son apropiadas las mezclas de éster alquílico de ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en cuenta viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilnitrilo y metacrilnitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres vinílicos se han de mencionar, por ejemplo, éter vinilmetílico o éter vinilisobutílico. Se prefieren los éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos se han de mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros (b3) se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, en especial los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈.

En una realización de la invención, el polímero B es un copolímero que comprende (como componentes):

(b1) al menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina;

(b2) como monómero soluble en agua, al menos un monómero etilénicamente insaturado (b2), que comprende al menos un grupo ácido sulfónico (-SO₃M), en donde M es un catión; y

(b3) como monómero (b3), al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁₋₂₀ y compuestos vinilaromáticos C₈₋₂₀; y opcionalmente al menos otro monómero;

en donde la proporción de los monómeros (b1) y (b2) en la suma es preferiblemente menos del 50 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B. Preferiblemente, en el polímero B según la invención, la proporción de los monómeros (b1) y (b2) es en la suma del 2 al 49,9 % en peso, preferiblemente del 10 al 49,5 % en peso, con preferencia especial del 25 al 49 % en peso, con preferencia especial, del 30 al 45 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B.

Preferiblemente, la relación en peso de los monómeros (b2) al monómero (b1) está en el intervalo de 0,1 a 1, preferiblemente de 0,25 a 0,9; en especial de 0,3 a 0,75, con preferencia especial, en el intervalo de 0,3 a 0,5.

En una realización, el polímero B según la invención contiene como monómero soluble en agua (b2) exclusivamente un monómero etilénicamente insaturado, que comprende al menos un grupo ácido sulfónico y en donde la suma de los monómeros (b1) y (b2) es inferior al 50 % en peso, preferiblemente del 2 al 49,9 % en peso, preferiblemente del 10 al 49,5 % en peso, con preferencia especial, del 25 al 49 % en peso, con preferencia especial, del 30 al 45 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B.

El polímero B puede comprender, por ejemplo, como monómero (b3) 50 al 98 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B, al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈.

En especial, el monómero (b3) representa un monómero hidrófobo monoetilénicamente insaturado, que especialmente no es soluble en agua, es decir, no presenta la solubilidad en agua arriba definida. En especial, el monómero (b3) presenta una solubilidad en agua inferior a 100 g/l, con preferencia especial, inferior a 25 g/l.

Normalmente, el al menos un monómero (b3) se puede seleccionar del grupo compuesto por: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de tert-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de bencilo, estireno, alfa-metilestireno y viniltolueno.

En una realización preferida, en el caso del monómero (b3) se trata de uno o varios (met)acrilatos de alquilo C₁₋₂₀, preferiblemente de uno o varios (met)acrilatos de alquilo C₁₋₁₂, con preferencia especial, de uno o varios (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈. Con preferencia especial, en el caso del monómero (b3) se trata de al menos un monómero seleccionado de acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato

de etilo (EMA), acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 2-
 etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo preferiblemente seleccionados de acrilato de metilo, metacrilato de metilo,
 acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo. Con preferencia especial, se trata en el caso del monómero (b3) de
 5 acrilato de metilo y/o metacrilato de metilo. Con preferencia especial, en el caso del monómero (b3) se trata de
 acrilato de n-butilo y/o metacrilato de n-butilo. Con preferencia especial, se trata en el caso del monómero (b3) de
 una mezcla de acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo.

Con preferencia, el polímero B según la invención comprende como monómero (b3) 30 al 85 % en peso,
 preferiblemente 40 al 60 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros en el polímero B, al menos un
 10 monómero seleccionado del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈, preferiblemente compuesto por
 acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato de etilo (EMA), acrilato de n-
 butilo y metacrilato de n-butilo, con preferencia especial, compuesto por acrilato de metilo, metacrilato de metilo,
 acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo.

El polímero B puede comprender, por ejemplo, como monómero (b2) 5 al 50 % en peso, respecto de la cantidad total
 de los monómeros en el polímero B, al menos un compuesto de la siguiente fórmula:



en donde los radicales y los índices tienen los siguientes significados:

R¹ es H o metilo; Z es un grupo ligado divalente seleccionado de un enlace, alquileo C₁₋₁₀, fenileno y alquilfenileno
 C₁₋₁₀ (preferiblemente alquileo C₁₋₁₀); y M es uno o varios metales, en especial seleccionados de sales de metales
 20 alcalinos y/o metales alcalinotérreos, preferiblemente seleccionados de sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg) y
 calcio (Ca).

Con preferencia, Z es un grupo -(CH₂)_n con n igual a 1 a 12; -CH(CH₃)-CH₂-; -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-;
 -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-; -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂- o -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-.

Preferiblemente, en el caso del monómero (b2) se trata de al menos un monómero seleccionado del grupo
 25 compuesto por ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS), ácido 2-
 metacrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butansulfónico,
 ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-
 (met)acrilamidoalquilfosfónicos y ácidos (met)acriloiloxalquilfosfónicos. Con preferencia especial, en el caso del
 monómero (b2) se trata de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por ácido vinilsulfónico, ácido
 30 alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido
 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metil-butansulfónico y ácido 2-acrilamido-2,4,4-
 trimetilpentansulfónico.

Los ácidos mencionados (monómero (b2)) también incluyen siempre las correspondientes sales, en especial sales
 de amonio, de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos. Preferiblemente, se trata en el caso de los
 35 monómeros (b2) arriba mencionados de las correspondientes sales de amonio y/o de metales, preferiblemente de
 las correspondientes sales de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos, con preferencia especial, de sales de
 sodio y/o de potasio. En especial, preferiblemente se trata en el caso del monómero (b2) de ácido 2-acrilamido-2-
 propansulfónico (AMPS) o bien sus sales, en especial sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico (AMPS-
 Na) o mezclas monoméricas compuestas por al menos el 50 % en peso de AMPS o bien sus sales y al menos otro
 monómero (b2).

Por polímero que comprende los monómeros antes mencionados, el experto entiende en el sentido de la presente
 40 invención que el correspondiente polímero se preparó a partir de los monómeros mencionados, en especial por
 polimerización por radicales de los monómeros mencionados. Los polímeros según la invención contienen así las
 unidades monoméricas o bien se componen de ellas, que corresponden a los monómeros usados. El experto en la
 técnica sabe que el polímero, según el tipo de preparación, puede presentar grupos iniciales y/o terminales (por
 45 ejemplo, grupos iniciales de radicales) y/o radicales de aditivos, por ejemplo, de tensioactivos y/o iniciadores de
 radicales.

En una realización preferida, el polímero B según la invención se prepara a partir de los monómeros (b1), (b2) y (b3)
 mencionados, es decir, se preparó por polimerización exclusivamente de los monómeros mencionados.

En una realización especialmente preferida, la invención se refiere a un polímero B que comprende:

50 10 al 60 % en peso, preferiblemente 25 al 50 % en peso del al menos un monómero (b1), en donde en el
 caso del monómero (b1) se trata de al menos un monómero seleccionado de 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-
 metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-vinil-4-etil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-
 5,5-dimetil-2-oxazolona, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-
 2-oxazolona, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-etil-2-
 55 oxazolona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolona y 2-isopropenil-4,4,5,5-
 tetrametil-2-oxazolona, preferiblemente en el caso del monómero (b1) se trata de 2-isopropenil-2-oxazolona (i-

POx);

5 5 al 50 % en peso, preferiblemente 7 al 30 % en peso, del al menos un monómero (b2), en donde en el caso del monómero (b2) se trata de un monómero (b2) monoetilénicamente insaturado, que comprende exactamente un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), preferiblemente en el caso del monómero (b2) se trata de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico o una sal de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, preferiblemente de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS-Na);

10 30 al 85 % en peso, preferiblemente 40 al 60 % en peso de al menos un monómero (b3), en donde en el caso del monómero (b3) se trata de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂, preferiblemente de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁₋₆ seleccionado de acrilato de metilo (MA), metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA), metacrilato de etilo (EMA), acrilato de n-butilo (n-BA) y metacrilato de n-butilo (n-BMA);

0 al 10 % en peso, preferiblemente 0 al 5 % en peso, con preferencia especial, 0 al 1 % en peso, preferiblemente 0,1 al 1 % en peso, al menos otro monómero distinto de los monómeros previamente mencionados y/o aditivo.

15 En una realización de especial preferencia, la invención se refiere a un polímero B compuesto por:

25 al 50 % en peso de isopropeniloxazolina (iPOx) como monómero (b1);

5 al 50 % en peso de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS-Na) como monómero (b2);

20 40 al 60 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂ seleccionado de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo, como monómero (b3);

0 al 1 % en peso de al menos otro monómero distinto de los monómeros previamente mencionados y/o aditivo.

25 El polímero disuelto (B) se puede preparar por medio de una polimerización en solución. De este modo, se pueden lograr pesos moleculares más bajos. Como disolventes, se pueden usar agua o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos usados se eliminan después de la polimerización o se intercambian por agua.

Las dispersiones poliméricas según la invención se usan según la invención en preparaciones acuosas de adhesivo para la preparación de laminados, es decir, en preparaciones acuosas de adhesivo de laminación para pegar sustratos de grandes superficies, en especial, se usan para la preparación de películas compuestas.

30 La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar películas compuestas, en el que se usa una preparación acuosa de adhesivo que comprende al menos una dispersión polimérica según la invención. En este caso, las dispersiones poliméricas acuosas se usan como tales o después de confeccionar con excipiente convencionales. Los excipientes convencionales son, por ejemplo, reticulantes, espesantes, otros coloides de protección, estabilizadores protectores de la luz, biocidas, antiespumantes, viscosantes, etc. En el procedimiento para preparar películas compuestas, se adhieren entre sí al menos dos películas usando la dispersión polimérica acuosa.

40 En el procedimiento según la invención para producir películas compuestas, se aplica la dispersión polimérica según la invención o una preparación confeccionada para tal fin sobre los sustratos de gran superficie por adherir preferiblemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², con preferencia especial, de 1 a 7 g/m², por ejemplo, por medio de rasqueta, brocha, etc. Se pueden usar procedimientos de recubrimiento convencionales como, por ejemplo, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento con rodillo de huecograbado, recubrimiento con rodillo inverso de huecograbado, recubrimiento con brocha, recubrimiento con varillas, recubrimiento con rociador, recubrimiento con aerógrafo, recubrimiento con menisco, recubrimiento con cortina o recubrimiento por inmersión. Después de un breve tiempo para la evaporación del agua de dispersión (preferiblemente después de 1 a 60 segundos), se puede laminar el sustrato recubierto con un segundo sustrato, en donde la temperatura puede ser, por ejemplo, de 20 a 200 °C, preferiblemente de 20 a 100 °C y la presión puede ser, por ejemplo, de 100 a 3000 kN/m², preferiblemente de 300 a 2000 kN/m².

50 Preferiblemente, la dispersión polimérica según la invención se usa como agente monocomponente, es decir, sin agentes reticulantes adicionales, en especial sin reticulantes de isocianato. Al menos una de las películas puede estar impresa o metalizada en el lado recubierto con el adhesivo. Como sustratos son apropiados, por ejemplo, películas poliméricas, en especial de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno sin estirar (CPP), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato, celofán, películas poliméricas recubiertas (al vapor) con metal, por ejemplo, aluminio (brevemente: películas metalizadas) o películas de metal, por ejemplo, de aluminio. Las películas mencionadas se pueden adherir entre sí o con una película de otro tipo, por ejemplo, películas poliméricas con películas metálicas, distintas películas poliméricas entre sí, etc. Las películas mencionadas también pueden

estar impresas, por ejemplo, con tintas de impresión.

Una realización de la invención es una película compuesta preparada usando una de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención mencionadas con anterioridad, en donde el material de una primera película se selecciona de OPP, CPP, PE, PET y PA y en donde el material de una segunda película se selecciona de OPP, CPP, PE, PET, PA y película metálica. En una realización de la invención, la primera película y/o la segunda película está impresa o metalizada en el lado correspondiente, que se recubre con la dispersión polimérica según la invención. El espesor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 40 μm .

Un tratamiento de superficie de los sustratos de las películas no es indispensable antes del recubrimiento con una dispersión polimérica según la invención. Se pueden obtener mejores resultados cuando la superficie de los sustratos de las películas se modifica antes del recubrimiento. En este caso, se pueden aplicar los tratamientos de superficies convencionales, por ejemplo, tratamiento corona para potenciar el poder adherente. El tratamiento corona u otros tratamientos de superficies se llevan a cabo en la medida en que sea necesario para una suficiente humectabilidad con la composición de recubrimiento. Usualmente, es suficiente un tratamiento corona de aproximadamente 10 varios por metro cuadrado y minuto para esta finalidad. Alternativa o adicionalmente, también se pueden usar de modo opcional capas de imprimación o capas intermedias entre el sustrato de película y el recubrimiento de adhesivo. Además, las películas compuestas pueden presentar otras capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas impresas, capas de color o de laca o capas protectoras. Las capas funcionales se pueden hallar fuera, es decir, sobre el lado del sustrato de la película opuesto al lado recubierto con adhesivo o dentro, entre el sustrato de la película y la capa de adhesivo.

Es una ventaja de la invención que los sustratos más diversos se adhieran entre sí, es decir, se puedan laminar, en donde las dispersiones poliméricas según la invención garantizan una buena adherencia de la preparación de adhesivo en los sustratos y producen una buena resistencia del compuesto adherido. Además, se caracterizan las dispersiones poliméricas según la invención por una buena adherencia inmediata, una buena resistencia térmica y resistencias claramente aumentadas a los productos químicos, en especial frente a alimentos oleosos, ácidos como ketchup de tomate.

Las ventajas particulares del procedimiento de preparación según la invención y de los productos según la invención son en especial:

- tiempo de empleo útil prolongado en comparación con isocianatos y carbodiimidas
- buena resistencia a los productos químicos,
- buena adherencia inmediata
- buena resistencia térmica
- se puede trabajar prácticamente sin emulsionante (pequeñas cantidades de emulsionante al usar una semilla de polímero estabilizada con emulsionante son inocuas)
- ahorro de costos en comparación con otras dispersiones poliméricas estabilizadas con coloides de protección, ya que, debido a la preparación in situ del coloide de protección, se puede prescindir de la síntesis separa, el transporte y el almacenamiento del coloide de protección.

Ejemplos

Determinación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula se produce por medio de fraccionamiento hidrodinámico con un analizador PSDA (Particle Size Distribution Analyser) de la empresa Polymer Labs. El tipo de columna usado Cartridge PL0850-1020 se opera con un flujo de 2 ml/min. Las muestras se diluyen con la solución de eluyente hasta una absorción de 0,03 AU/ μl . La muestra se eluye mediante el principio de exclusión de tamaño en función del diámetro hidrodinámico. El eluyente contiene 0,2 % en peso de dodecilo-poli-(etilenglicoléter)23, 0,05 % en peso de dodecilsulfato sódico, 0,02 % en peso de dihidrógeno-fosfato de sodio y 0,02 % en peso de azida sódica en agua desionizada. El pH es de 5,8. El tiempo de elución se calibra con látex de calibración de poliestireno. Se mide en el intervalo de 20 nm a 1200 nm. Se detecta con un detector UV a una longitud de onda de 254 nm.

Determinación de la temperatura de transición vítrea:

La temperatura de transición vítrea se mide con ayuda de calorimetría diferencia de acuerdo con la norma ASTM D 3418-08. Para acondicionamiento, los polímeros se vierten, se dejan secar durante la noche, luego se secan durante 1 h en armario de secado al vacío a 120 °C. Durante la medición, la muestra se calienta hasta 150 °C, se enfría rápidamente y luego se mide con 20 °C/min calentando hasta 150 °C. Se indica la llamada temperatura de punto medio.

Polímero A disperso**Ejemplo comparativo A1:** (2 ppm de ácido itacónico, 0,1 ppm de ácido acrílico, Tg = 5 °C)

5 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó hasta 80 °C, se llenaron 5,8 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos (FG): 33 %, tamaño de partícula (TG): 30 nm) y 163,8 g de agua desionizada. Tras alcanzar una temperatura interna de 80 °C, se añadieron 42,9 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitaron durante 2 minutos. A continuación, se añadió durante 60 min una emulsión compuesta por 111,84 g de agua desionizada, 6,0 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 28,5 g de acrilato de n-butilo, 79,5 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, se elevó la temperatura de reacción durante 60 min a 85 °C. Luego se añadió una segunda alimentación de emulsión compuesta por 86,82 g de agua desionizada, 4,3 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 0,6 g de ácido acrílico, 12,0 g de acrilato de hidroxipropilo, 120,0 g de acrilato de n-butilo y 353,4 g de acrilato de metilo en 180 min. 20 min después de comenzada la segunda alimentación de emulsión, se añadieron durante 160 min 49,2 g de solución al 3,7 % de hidróxido de amonio. Una vez terminada la adición, se añadieron 30,0 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80 °C. A una temperatura interna de 80 °C se añadieron durante 120 min 44,6 g de bisulfito de acetona (al 2,4 %) y 12,0 g de hidroperóxido de tert-butilo (al 10 %). Luego se añadieron 0,24 g de amoníaco (al 25 %) y 32,7 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 52 %, un valor pH de 7, una temperatura vítrea total de 5 °C y un tamaño de partícula de 228 nm.

Ejemplo A2: (1 ppm de ácido itacónico, 0,5 ppm de ácido metacrílico, Tg = -37 °C)

20 En un reactor de 2L con agitador de ancla, que se calentó hasta 80 °C, se llenaron 5,9 g de una semilla de poliestireno (FG: 33 %, TG: 30 nm) y 166,5 g de agua desionizada. Tras alcanzar una temperatura interna de 80 °C, se añadieron 46,4 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitaron durante 2 minutos. A continuación, se añadió durante 60 min una emulsión compuesta por 123,4 g de agua desionizada, 6,5 g de ácido itacónico, 3,3 g de ácido metacrílico, 1,2 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 110,5 g de acrilato de n-butilo, 34,1 g de acrilato de metilo y 13,0 g de estireno. Al mismo tiempo, se elevó la temperatura de reacción durante 60 min a 85 °C. Luego se añadió una segunda alimentación de emulsión compuesta por 92,7 g de agua desionizada, 4,6 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 29,3 g de estireno, 438,8 g de acrilato de n-butilo y 14,6 g de acrilato de metilo en 180 min. 20 min después de comenzada la segunda alimentación de emulsión, se añadieron durante 120 min 58,5 g de una solución al 5,6 % de hidróxido de amonio. Una vez terminada la adición, se añadieron 30,0 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80 °C. A una temperatura interna de 80 °C se añadieron durante 120 min 33,0 g de bisulfito de acetona (al 3,5 %) y 13,0 g de hidroperóxido de tert-butilo (al 10 %). Luego se añadieron 0,26 g de amoníaco (al 25 %) y 41,6 g de agua desionizada y se enfriaron hasta temperatura ambiente. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49 %, un valor pH de 7,5, una temperatura vítrea total de -37 °C y un tamaño de partícula de 253 nm.

Ejemplo A3 (1 ppm de ácido itacónico y 0,5 ppm de ácido acrílico, Tg = -37 °C):

35 En un reactor de 2L con agitador de ancla, que se calentó hasta 80 °C, se llenaron 6,6 g de una semilla de poliestireno (FG: 33 %, TG: 30 nm) y 184,4 g de agua desionizada. Tras alcanzar una temperatura interna de 80 °C, se añadieron 51,43 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitaron durante 2 minutos. A continuación, se añadió durante 60 min una emulsión compuesta por 136,7 g de agua desionizada, 7,2 g de ácido itacónico, 3,6 g de ácido acrílico, 1,3 g de laurilpolietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 122,4 g de acrilato de n-butilo, 37,8 g de acrilato de metilo y 14,4 g de estireno. Al mismo tiempo, se elevó la temperatura de reacción durante 60 min a 85 °C. Luego se añadió una segunda alimentación de emulsión compuesta por 102,7 g de agua desionizada, 5,1 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 32,4 g de estireno, 486,0 g de acrilato de n-butilo y 16,2 g de acrilato de metilo en 180 min. 20 min después de comenzada la segunda alimentación de emulsión, se añadieron durante 120 min 64,8 g de una solución al 5,6 % de hidróxido de amonio y 10,3 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio. Una vez terminada la adición, se añadieron 46,1 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80 °C. A una temperatura interna de 80 °C se añadieron durante 120 min 39,3 g de bisulfito de acetona (al 7 %) y 14,4 g de hidroperóxido de tert-butilo (al 10 %). Luego se añadieron 0,3 g de amoníaco (al 25 %) y 46,1 g de agua desionizada y se enfriaron hasta temperatura ambiente. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 52 %, un valor pH de 8,3, una temperatura vítrea total de -37 °C y un tamaño de partícula de 190 nm.

Ejemplo comparativo A4 (1 ppm de ácido itacónico y 0,5 ppm de ácido acrílico, 2,5 ppm de Disponil® FES 27, Tg = -37 °C)

55 En un reactor de 2L con agitador de ancla, que se calentó hasta 80 °C, se llenaron 5,5 g de una semilla de poliestireno (FG: 33 %, TG: 30 nm) y 153,7 g de agua desionizada. Tras alcanzar una temperatura interna de 80 °C se añadieron 42,9 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitaron durante 2 minutos. A continuación, se añadió durante 60 min una emulsión compuesta por 110,1 g de agua desionizada, 6,0 g de ácido itacónico, 3,0 g de ácido acrílico, 10,7 g de laurilpolietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 102,0 g de acrilato de n-butilo, 31,5 g de acrilato de metilo y 12,0 g de estireno. Al mismo tiempo, se elevó la

temperatura de reacción durante 60 min a 85 °C. Luego se añadió una segunda alimentación de emulsión compuesta por 67,3 g de agua desionizada, 42,9 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 27,0 g de estireno, 405,0 g de acrilato de n-butilo y 13,5 g de acrilato de metilo en 120 min. 20 min después de comenzada la segunda alimentación de emulsión, se añadieron durante 120 min 54,0 g de una solución al 5,6 % de hidróxido de amonio. Una vez terminada la adición, se añadieron 38,4 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80 °C. A una temperatura interna de 80 °C se añadieron durante 120 min 30,0 g de bisulfito de acetona (al 3,5 %) y 13,0 g de hidroperóxido de tert-butilo (al 10 %). Luego se añadieron 0,24 g de amoníaco (al 25 %) y 38,4 g de agua desionizada y se enfriaron hasta temperatura ambiente. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49 %, un valor pH de 7,5, una temperatura vítrea total de -37 °C y un tamaño de partícula de 184 nm.

10 **Ejemplo comparativo A5** (1 pphm de ácido itacónico y 0,5 pphm de ácido acrílico, 1 pphm de Disponil® FES 27, Tg = -37 °C)

En un reactor de 2L con agitador de ancla, que se calentó hasta 80 °C, se llenaron 5,5 g de una semilla de poliestireno (FG: 33 %, TG: 30 nm) y 153,7 g de agua desionizada. Tras alcanzar una temperatura interna de 80 °C se añadieron 42,9 g de una solución al 7 % de peroxodisulfato de sodio y se agitaron durante 2 minutos. A continuación, se añadió durante 60 min una emulsión compuesta por 110,1 g de agua desionizada, 6,0 g de ácido itacónico, 3,0 g de ácido acrílico, 4,3 g de laurilpolietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 102,0 g de acrilato de n-butilo, 31,5 g de acrilato de metilo y 12,0 g de estireno. Al mismo tiempo, se elevó la temperatura de reacción durante 60 min hasta 85 °C. Luego se añadió una segunda alimentación de emulsión compuesta por 67,3 g de agua desionizada, 17,1 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, al 28 % en agua, BASF SE), 27,0 g de estireno, 405,0 g de acrilato de n-butilo y 13,5 g de acrilato de metilo en 120 min. 20 min después de comenzada la segunda alimentación de emulsión, se añadieron durante 120 min 54,0 g de una solución al 5,6 % de hidróxido de amonio. Una vez terminada la adición, se añadieron 38,4 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80 °C. A una temperatura interna de 80 °C se añadieron durante 120 min 30,0 g de bisulfito de acetona (al 3,5 %) y 13,0 g de hidroperóxido de tert-butilo (al 10 %). Luego se añadieron 0,24 g de amoníaco (al 25 %) y 38,4 g de agua desionizada y se enfrió hasta temperatura ambiente. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 50 %, un valor pH de 8,4, una temperatura vítrea total de -37 °C y un tamaño de partícula de 184 nm.

Polímeros con contenido de oxazolina (polímero B disuelto)

Aditivo polimérico B1:

30 Epocros®WS 700 (copolímero de metoxipolietilenglicol/2-isopropenil-2-oxazolina), copolímero con contenido de oxazolina asequible en comercios, contenido de sólidos del 25 % en peso disuelto en agua, contenido de oxazolina 4,5 mmol/gramo de sólido, Mn: 20000 g/mol, Mw: 40000 g/mol.

Aditivo polimérico B2:

35 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, se llenaron 420 g de agua desionizada, 308 g de isopropanol y 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno hasta 70 °C. Luego se añadió una mezcla de 72,8 g de metacrilato de metilo, 61,6 g de acrilato de n-butilo y 67,2 g de 2-isopropenil-2-oxazolina y en una alimentación separada, 44,8 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (sal sódica) (solución al 50 % en agua) en un lapso de 180 min. Al mismo tiempo, se añadió durante 210 min una solución de 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en 140 g de iso-propanol. Una vez terminadas las adiciones, se polimerizó durante 5 horas a 75 °C. El iso-propanol se destiló luego a 85 °C al vacío y se añadió una cantidad de agua, hasta alcanzar un contenido de sólidos del 18 %. El peso molecular medio en peso del polímero era de 79500 g/mol. La temperatura de transición vítrea del polímero era de 81 °C.

Aditivo polimérico B3

45 En un reactor de 2L con agitador de ancla, se llenaron 420 g de agua desionizada, 308 g de isopropanol y 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno hasta 70 °C. Luego se añadió una mezcla de 67,2 g de acrilato de metilo, 67,2 g de acrilato de n-butilo y 67,2 g de 2-isopropenil-2-oxazolina y en una alimentación separada, se añadieron 44,8 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (sal sódica) (solución al 50 % en agua) en un lapso de 180 min. Al mismo tiempo se añadió durante 210 min una solución de 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en 140 g de isopropanol. Tras finalizar las adiciones, se polimerizó durante 5 horas a 75 °C. El isopropanol se destiló luego a 85 °C al vacío y se añadió una cantidad de agua, hasta alcanzar un contenido de sólidos del 24 %. El peso molecular medio en peso del polímero era de 146000 g/mol. La temperatura de transición vítrea del polímero era de 36 °C.

Aditivo polimérico B4

55 En un reactor de 2L con agitador de ancla, se llenaron 420 g de agua desionizada, 308 g de isopropanol y 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno hasta 70 °C. Luego se añadió una mezcla de 134,4 g de acrilato de n-butilo y 67,2 g de 2-isopropenil-2-oxazolina y en una alimentación separada, se añadieron 44,8 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (sal sódica) (solución al 50 % en agua) en un lapso de 180 min. Al mismo tiempo, se añadió durante 210 min una solución de 5,6 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en

140 g de isopropanol. Una vez terminadas las adiciones, se polimerizó durante 5 horas a 75 °C. El isopropanol se destiló luego a 85 °C al vacío y se añadió una cantidad de agua, hasta alcanzar un contenido de sólidos del 20 %. El peso molecular medio en peso era de 114000 g/mol. La temperatura de transición vítrea del polímero era de 6 °C.

Aditivo polimérico B5

5 En un reactor con agitador de ancla, se calentaron 1512,0 g de agua desionizada y 18,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamida) bajo atmósfera de nitrógeno hasta 70 °C. Luego se añadió una mezcla de 90,0 g de acrilato de n-butilo, 90 g de metacrilato de metilo, 108,0 g de 2-isopropenil-2-oxazolina y 72 g de metacrilato de metoxipolietilenglicol 550 (Bisomer® MPEG 550, GEO Specialty Chemicals) en un lapso de 120 min. Después de finalizadas las adiciones de monómero, se polimerizó durante 9 horas a 60 °C. El peso molecular medio en número del polímero era de 16300 g/mol.

Ejemplo comparativo

Aditivo polimérico B6: polímero hidrosoluble que contiene grupos oxazolina

15 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, se calentaron 200 g de isopropanol bajo atmósfera de nitrógeno hasta 70 °C. Luego se añadió una mezcla de 60 g de acrilato de etilo, 80 g de metacrilato de metilo y 60 g de 2-isopropenil-2-oxazolina y en una alimentación separada, se añadieron 10 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) en 90 g de isopropanol en un lapso de 180 min. Una vez terminadas las adiciones, se polimerizó durante 5 horas a 75 °C. El peso molecular medio en peso del polímero era de 53100 g/mol. La temperatura de transición vítrea del polímero era de 76 °C.

El polímero no se podía formular en forma estable en una dispersión acuosa, ya que precipita con adición de agua.

20 Formulaciones:

Las dispersiones de los Ejemplos A1 a A5 se mezclaron con los aditivos poliméricos con contenido de oxazolina B1 a B5 en las relaciones indicadas en la Tabla 1. El aditivo polimérico B6 no era miscible en forma estable en dispersión acuosa.

Preparación de películas compuestas:

25 Las dispersiones poliméricas mezcladas se aplican con rascador a un espesor de capa seca de 2 g/m² (respecto del contenido de sólidos) sobre películas usuales en comercios (OPP-ink; polipropileno orientado impreso). Después de secar con aire caliente, las películas así recubiertas con una segunda película (PP colado metalizado) se enrollan y luego se comprimen con una presión de 6,5 bar en una prensa de cilindros a 5 m/min a 70 °C. Luego se almacenan las películas compuestas durante 1 día a temperatura ambiente y clima normalizado.

30 Determinación de la resistencia al pelado (adherencia inmediata y resistencia al calor):

35 Para determinar la resistencia al pelado, se cortan las películas compuestas en tiras de 15 mm de ancho. Luego se pelan las tiras a 23 °C en una máquina de pruebas universal respecto de las resistencias al pelado de la empresa Zwick (tipo 1120.25.01) a una velocidad de 100 mm/min en un ángulo de 2 x 90° (180°) y se mide la fuerza necesaria para ello en Newton. Para determinar la adherencia, se midió la resistencia al pelado a 23 °C después de 1 minuto (resistencia al pelado inmediata). Para determinar la resistencia al calor, se midió la resistencia al pelado en una cámara calentada a 90 °C. A fin de describir la resistencia a los productos químicos de los adhesivos, se almacenaron los laminados durante 7 días a 50 °C en ketchup de tomate y luego se calcularon sus resistencias al pelado a 23 °C.

40 La "resistencia al pelado 24 h" es aquella resistencia al pelado que se calcula 24 horas después de confeccionar los laminados a temperatura ambiente (23 °C).

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las pruebas de resistencias al pelado de películas laminadas:

Polímero A	Polímero B	Relación en peso A/B (sólido/sólido)	Resistencia al pelado 24 h [N/15 mm]	Resistencia al pelado 90 °C [N/15 mm]	Resistencia al pelado 7 d/50 °C en ketchup [N/15 mm]
A1 ¹⁾	-		0,6	0,9	<0,1
A1 ¹⁾	B1	25/1	1,0	0,9	3,0 (MB)

(continuación)

Polímero A	Polímero B	Relación en peso A/B (sólido/sólido)	Resistencia al pelado 24 h [N/15 mm]	Resistencia al pelado 90 °C [N/15 mm]	Resistencia al pelado 7 d/50 °C en ketchup [N/15 mm]
A1 ¹⁾	B5	14/1	0,7	0,8	3,3 (MB)
A2	-	-	1,8	0,3	1,0
A2	B1	20/1	2,6	0,3	3,9 (MB)
A3	-		1,1	0,2	1,1
A3	B2	12/1	2,7	0,3	2,8
A3	B2	24/1	3,4	0,5	2,4
A3	B3	24/1	3,5	0,4	3,1
A3	B4	24/1	3,2	0,5	3,1
A5 ¹⁾	-		1,6	0,2	1,3
A5 ¹⁾	B2	24/1	2,8	0,2	2,7
A5 ¹⁾	B3	24/1	2,8	0,2	2,5
A5 ¹⁾	B4	24/1	2,5	0,3	2,6

¹⁾ Comparación; (MB) quiebre del material en las películas laminadas

Tabla 2: Resultados de las pruebas de resistencias al pelado de películas laminadas

Polímero A	Polímero B	Relación en peso A/B (sólido/sólido)	Resistencia al pelado inmediata [N/15 mm]	Resistencia al pelado 24 h [N/15 mm]
A2	B1	20/1	2,0	2,6
A4 ¹⁾	B1	20/1	1,2	1,9

¹⁾ Comparación

- 5 Los ejemplos con los polímeros A y B combinados según la invención muestran una resistencia al pelado significativa mayor en comparación con las dispersiones puras. Las mezclas del Ejemplo comparativo A1 con una temperatura de transición vítrea Tg del polímero A de más de 0 °C muestran que, con mayor Tg, se obtiene resistencias al pelado solo relativamente pequeñas a las 24 h. Las resistencias al pelado después de almacenar en ketchup, se pueden elevar significativamente por adición de oxazolina.
- 10 Las mezclas del ejemplo comparativo A5 (con 1 ppm de emulsionante) y los valores en la Tabla 2 muestran la influencia negativa de los emulsionantes sobre la resistencia al pelado inmediata y la resistencia al pelado a las 24 h.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión polimérica acuosa para la laminación de películas compuestas que contiene

(A) al menos un polímero disperso A, preparado por polimerización en emulsión por radicales,

- en donde primero, en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión por radicales, se prepara un primer polimerizado disperso en agua, en donde el primer polimerizado se prepara a partir de una primera composición que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, en donde los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de la cantidad total de monómeros de la primera y la segunda etapa y

- luego en una segunda etapa, se prepara una dispersión polimérica en medio acuoso y en presencia del primer polimerizado por polimerización en emulsión por radicales de una segunda composición distinta de la primera composición, que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados,

- en donde en total se usan menos de 0,5 partes en peso de emulsionante, respecto de 100 partes en peso de monómeros del polímero A, o ningún emulsionante y

- en donde la temperatura de transición vítrea del polímero A preparado es inferior a 0 °C y

(B) al menos un polímero B disuelto en la dispersión polimérica acuosa, preparado por polimerización por radicales de

(b1) al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado con al menos un grupo oxazolina, y

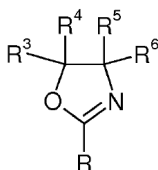
(b2) al menos el 5 % en peso respecto de la cantidad total de monómero del polímero B de al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado, hidrófilo sin grupo oxazolina y con una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C,

y opcionalmente otros monómeros (b3).

2. Dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a un valor pH inferior a 5 y antes o durante la polimerización de la segunda etapa, los grupos ácidos del primer polimerizado se neutralizan con solución acuosa de amoníaco hasta que el valor del pH de la dispersión polimérica al final de la segunda etapa sea mayor de 5.

3. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros (b1) que contienen grupos oxazolina en el polímero (B) se usan en una cantidad de 10 a 60 partes en peso en 100 partes en peso de monómeros del polímero (B).

4. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero que contiene grupos oxazolina se selecciona de compuestos de la fórmula



en donde los radicales tienen los siguientes significados:

R es un radical alqueno C₂₋₂₀ que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ se seleccionan, de modo independiente entre sí, de H, halógeno, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₃₂, hidroxialquilo C₁₋₂₀, aminoalquilo C₁₋₂₀ y haloalquilo C₁₋₂₀.

5. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros que contienen grupos oxazolina se seleccionan de 2-vinil-2-oxazolina, 2-vinil-4-metil-2-oxazolina, 2-vinil-5-metil-2-oxazolina, 2-vinil-4-etil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolina, 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolina, 2-iso-propenil-5-metil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolina y 2-isopropenil-4,4,5,5-tetrametil-2-oxazolina.

6. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en la primera

etapa, se copolimerizan los monómeros que contienen grupos ácidos con monómeros sin grupos ácidos, en donde la relación en peso de los monómeros que presentan grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos está en el intervalo de 1:99 a 20:80.

- 5 7. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros usados en la primera etapa con al menos un grupo ácido se seleccionan del grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico y mezclas de estos monómeros; y los monómeros usados en la primera etapa sin grupo ácido se seleccionan del grupo compuesto por acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀ y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀ y mezclas de estos monómeros.
- 10 8. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** al menos el 60 % en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se seleccionan del grupo compuesto por acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, metacrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros.
- 15 9. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los polimerizados de la primera y la segunda etapa, independientemente de los monómeros ácidos, están formados exclusivamente por derivados de ácido (met)acrílico.
- 20 10. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en la polimerización de la primera etapa, se usa un regulador del peso molecular.
11. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** 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 va de 5:95 a 50:50.
- 25 12. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo en presencia de un látex de siembra.
13. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros usados en la segunda etapa comprenden como máximo 1 parte en peso de monómeros con grupos ácidos, respecto de 100 partes en peso de monómeros del polímero (A), o ningún monómero con grupos ácidos.
- 30 14. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación molar de grupos ácidos del polímero A a grupos oxazolina del polímero B va de 20:1 a 1:1.
15. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso de polímero A a polímero B va de 5:1 a 50:1.
- 35 16. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero (b2) se selecciona del grupo compuesto por las sales de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, acrilamida, metacrilamida, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con polietilenglicol, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con alquilpolietilenglicol o mezclas de estos monómeros.
17. Procedimiento para preparar una dispersión polimérica acuosa para la laminación de películas compuestas, en donde por polimerización en emulsión por radicales se prepara un polímero disperso (A) en fase acuosa,
- 40 - en donde primero, en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión por radicales, se prepara un primer polimerizado disperso en agua, en donde el primer polimerizado se prepara a partir de una primera composición que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, en donde los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de la cantidad total de monómeros de la primera y la segunda etapa, y
- 45 - luego en una segunda etapa, se prepara una dispersión polimérica en medio acuoso y en presencia del primer polimerizado por polimerización en emulsión por radicales de una segunda composición distinta de la primera composición, que contiene monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados,
- en donde se usan en total menos de 0,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de monómeros del polímero (A), o ningún emulsionante y
- 50 - en donde la temperatura de transición vítrea del polimerizado preparado (A) es inferior a 0 °C y
- en donde el polímero (A) disperso se mezcla con un polímero (B) soluble en la dispersión polimérica y el polímero (B) se prepara por polimerización por radicales de

(b1) al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado con al menos un grupo oxazolina, y

5 (b2) al menos el 5 % en peso respecto de la cantidad total de monómero del polímero B de al menos un monómero polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado, hidrófilo sin grupo oxazolina y con una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C,

y opcionalmente otros monómeros (b3).

18. Uso de la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 o de la dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la reivindicación anterior como adhesivo de laminación, para la preparación de adhesivos de laminación o en la preparación de películas compuestas.

10 19. Película compuesta que presenta una primera y al menos una segunda película, que están adheridas entre sí usando un adhesivo que contiene la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 o una dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la reivindicación 17.

15 20. Procedimiento para preparar películas compuestas, **caracterizado porque** se proporciona una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 o una dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la reivindicación 17 y se adhieren entre sí al menos dos películas usando la dispersión polimérica acuosa.