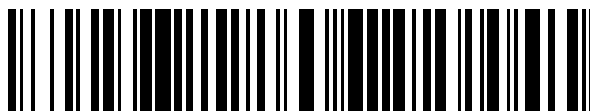


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 625**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2016 PCT/EP2016/054858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16146427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2016 E 16709335 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3271409**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímeros con oxazolina para la laminación de películas compuestas**

30 Prioridad:

18.03.2015 EP 15159621

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

06.02.2020

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 2 740 625 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 acuosas de polímeros con oxazolina para la laminación de películas compuestas

5 La invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas, así como a un procedimiento de múltiples etapas para la producción de las mismas a partir de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres. En una primera etapa, un primer polímero se prepara mediante polimerización en emulsión de radicales libres. En una etapa adicional, se prepara una dispersión acuosa de polímero en presencia del primer polímero. Los monómeros de la primera etapa incluyen monómeros que tienen grupos ácidos. Los monómeros de la etapa adicional incluyen monómeros con grupos oxazolina. La polimerización de la primera etapa tiene lugar a un valor de pH bajo de menos de 5. Los grupos ácidos del primer polímero se neutralizan antes de la polimerización de la etapa adicional. Las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar como adhesivo para la producción de películas compuestas.

10 Los adhesivos de laminación para la laminación de películas compuestas basados en dispersiones de polímeros acuosos generalmente requieren un reticulante para obtener un aumento en la resistencia química o la resistencia al calor. Con frecuencia, las dispersiones de adhesivo de laminación se formulan para este propósito con reticuladores de isocianato. La desventaja es que estas formulaciones tienen un tiempo de procesamiento relativamente corto (llamado vida útil) y pueden ser de preocupación para la salud. Las dispersiones poliméricas acuosas convencionales también requieren generalmente cantidades relativamente altas de emulsionante para estabilizar la dispersión. La desventaja es que las altas cantidades de emulsionante pueden reducir la adherencia inmediata de las formulaciones acuosas de los adhesivos de laminación. Las dispersiones de polímeros preparadas con monómeros de oxazolina se describen en los documentos EP 0176609, JP 2013-057081 o WO 06/112538. Estas dispersiones de polímeros contienen cantidades relativamente altas de emulsionante, lo cual es desventajoso para su uso como adhesivos de laminación de película laminada. Las dispersiones de polímeros para la laminación de película compuesta sin monómeros de oxazolina se describen en el documento WO 2011/154920.

15 El objetivo consiste en proporcionar dispersiones poliméricas acuosas para la laminación de películas compuestas que tengan la mayor vida útil posible, que sean tan seguras como sea posible en términos de salud y con las que se puedan producir películas compuestas que tengan la mejor resistencia química posible, la mejor adhesión instantánea posible y la mejor resistencia térmica posible.

20 Se ha encontrado que el objetivo puede lograrse mediante el procedimiento de producción que se explica con más detalle a continuación y mediante las dispersiones de polímeros que se pueden obtener mediante este procedimiento. La invención se refiere a una dispersión polimérica acuosa para la laminación de películas compuestas, producida por polimerización en emulsión de radicales libres.

- 35 - en la que inicialmente en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión de radicales libres, se prepara un primer polímero dispersado en agua, en la que el primer polímero se prepara a partir de una primera composición que contiene monómeros polimerizables radicalmente etilénicamente insaturados, y en la que
- en una etapa adicional, se prepara una dispersión polimérica en un medio acuoso y en presencia del primer polímero por polimerización en emulsión de radicales libres de una composición adicional, que es diferente de la primera composición, que comprende monómeros polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados.
- 40 - en la que los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso basado en 100 partes en peso de los monómeros de todas las etapas, y
- en la que los monómeros de la etapa adicional comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo oxazolina, y
- 45 - en la que la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a valor de un pH menor que 5, preferentemente menor o igual a 4,5 y antes de la polimerización de la etapa adicional, los grupos ácidos se neutralizan con una base volátil, preferentemente una solución acuosa de amoníaco, de manera que el pH de la dispersión del polímero antes la etapa adicional sea mayor que 5, preferentemente mayor o igual a 5,5, y
- en la que se usa un total de menos de 0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros, o ningún emulsionante, y
- 50 - en el que la temperatura de transición vítrea del polímero producido es inferior a -10°C.

La invención también proporciona un procedimiento correspondiente para preparar dispersiones poliméricas acuosas. El procedimiento descrito comprende la preparación de dispersiones de poliácido, en particular para su uso en la laminación de películas compuestas mediante un procedimiento especialmente adaptado, denominado "en

un solo recipiente”, (de múltiples etapas) que se basa en la estabilización de polímeros en emulsión “in situ”, es decir, basados en coloides protectores formados durante la polimerización en emulsión.

5 El principio del procedimiento de acuerdo con la invención se basa en la formación, preferentemente controlada por núcleos, de pequeñas partículas poliméricas en dispersión acuosa en una primera etapa de polimerización por
 10 polimerización por radicales libres de una primera composición de monómero que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido (por ejemplo, una mezcla de alquil (met) acrilato y ácido (met)acrílico) así como la posterior neutralización y siguiente adición de los monómeros principales, por ejemplo una mezcla de alquil (met)acrilatos, monómeros de oxazolina y opcionalmente estireno. Las partículas
 15 formadas en la primera etapa pueden ser efectivas como coloides protectores después de la neutralización y estabilizar así la dispersión de polímeros de la invención. Al comienzo de la reacción de la primera etapa, el valor de pH en el recipiente de reacción desciende constantemente debido a la adición continua de ácido. Como resultado de esto, las partículas de polímero formadas en la primera etapa de polimerización no se disuelven. Solo con la neutralización (por ejemplo, mediante la adición de amoníaco) antes de la polimerización que contiene el monómero que contiene oxazolina, se forma un coloide protector, que puede estabilizar la dispersión al inicio de la polimerización en emulsión con la adición de los monómeros principales, dado que el coloide protector se componen preferentemente unidades no polares de alquil (met)acrilato y unidades polares de ácido (met)acrílico neutralizado o de ácido itacónico.

20 El objeto de la invención también es el uso de las nuevas dispersiones poliméricas acuosas como adhesivo de laminación, para la producción de adhesivos de laminación o en la producción de películas compuestas, las películas compuestas correspondientes así como un procedimiento correspondiente para producir películas compuestas, en el que se proporciona una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención y al menos dos películas se adhieren mediante el uso de la dispersión polimérica acuosa.

25 En lo sucesivo, el término “(met) acrílico...” y nombres similares a veces se usan como notación abreviada para “acrílico ... o metacrílico ...”. En el término (met) acrilato de Cx-alquilo y designaciones análogas, x denota el número de átomos de C del grupo alquilo.

La temperatura de transición vítrea se determina por calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, denominada “temperatura de punto medio”). La temperatura de transición vítrea del polímero de la dispersión polimérica es la temperatura de transición vítrea obtenida en la evaluación de la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20°C/min).

30 Las dispersiones de polímeros preparadas de acuerdo con la invención se pueden obtener mediante polimerización en emulsión de radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). La polimerización tanto de la primera etapa como de la etapa adicional se lleva a cabo preferentemente libre de o deficiente en emulsionante en el sentido de que no se agrega emulsionante para estabilizar la dispersión de polímeros de la invención. Los emulsionantes son sustancias no poliméricas, anfífilas, tensioactivas que se agregan a la mezcla de polimerización. Las pequeñas cantidades de emulsionantes, como por ejemplo, las requeridas por el uso de núcleos de polímero estabilizados por emulsionante, son inocuas. Se utiliza un total de menos de 0,5 partes en peso, en particular menos de 0,4 partes en peso, menos de 0,3 partes en peso de emulsionante, en base a 100 partes en peso de todos los monómeros de la dispersión polimérica, o no se usa ningún emulsionante. En particular, preferentemente no se utiliza ningún reactivo, es decir, emulsionante copolimerizable.

40 En la primera etapa, se prepara un polímero a partir de monómeros que contienen al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, preferentemente de 1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del total de todos los monómeros. Preferentemente, los monómeros (monómeros ácidos) que tienen grupos ácidos se copolimerizan con monómeros sin grupos ácidos, en particular monómeros no iónicos, en la primera etapa. La relación en peso de monómeros que tienen grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos en la mezcla de monómeros de la primera etapa de polimerización está preferentemente en el intervalo de 0,5:99,5 a 30:70, preferentemente de 1:99 a 20:80 o de 1:99 a 15:85.

50 El polímero de la primera etapa tiene un valor de pH bajo, por ejemplo de 2 a 3 y con grupos ácidos no neutralizados no solubles en agua pero dispersos en agua. Si se agrega un agente neutralizante antes de la polimerización de la segunda etapa, la solubilidad en agua del polímero de la primera etapa aumenta al aumentar el grado de neutralización de los grupos ácidos. A medida que aumenta la solubilidad en agua, el polímero de la primera etapa puede actuar como un coloide protector para el polímero de la etapa adicional y estabilizar la dispersión del polímero con alto contenido de sólidos poliméricos. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que, por solvatación, se unen a grandes cantidades de agua y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de los emulsionantes, generalmente no disminuyen la tensión superficial entre las partículas de polímero y el agua. El peso molecular promedio en número de los coloides protectores es preferentemente superior a 1000 g/mol, en particular por encima de 2000 g/mol y preferentemente hasta 50 000 g/mol o 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 polímeros de la primera etapa que se vuelven efectivos como coloides protectores en la neutralización se usan preferentemente en una cantidad de 1 a 60% en peso o de 5 a 50% en peso, o de 7 a 40% en peso o de 10 a 30%

en peso (en particular si el contenido total de sólidos de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención es superior al 50% en peso), basado en el 100% en peso de los monómeros a polimerizar.

Los grupos ácidos del polímero de la primera etapa se neutralizan parcial o completamente con bases adecuadas. Se usan preferentemente bases volátiles, en particular bases orgánicas volátiles o amoníaco. El amoníaco se usa preferentemente en forma de solución acuosa de amoníaco. Las bases volátiles o aminas volátiles son preferentemente aquellas que tienen un punto de ebullición por debajo de 60°C, preferentemente por debajo de 20°C a presión atmosférica.

Los monómeros que tienen grupos ácidos (monómeros ácidos) se utilizan en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, y preferentemente menos de 5 partes en peso por 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, ácido vinilfosfónico o ácidos fosfóricos copolimerizables. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados usados son preferentemente ácidos mono y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Sus ejemplos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido viniláctico y ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados. Se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico y su mezcla, en particular se prefiere el ácido acrílico.

Los monómeros ácidos utilizados en la primera etapa pueden copolimerizarse en la primera etapa con monómeros sin un grupo ácido. El polímero de la primera etapa se forma preferentemente a partir de al menos 40% en peso, definido con más detalle a continuación, monómeros principales no iónicos así como un segundo monómero seleccionado de monómeros de ácido etilénicamente insaturados. Además, el polímero de la primera etapa puede formarse opcionalmente a partir de monómeros adicionales, preferentemente no iónicos. El polímero de la primera etapa está compuesto preferentemente de al menos 40% en peso, en particular de 40 a 80% en peso o de 50 a 80% en peso, de monómeros principales que se seleccionan del grupo que consiste en alquil (met) acrilatos de 1 a 20 átomos de carbono, vinil ésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros. Los principales monómeros para el polímero de la primera etapa son por ejemplo ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico que tienen 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 particular, también son adecuadas mezclas de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, vinil ésteres del ácido versático y acetato de vinilo. Compuestos vinilaromáticos adecuados son viniltolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren los viniléteres de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos se pueden mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros principales para el polímero de la primera etapa se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, especialmente los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈. Más preferentemente el polímero de primera etapa es un denominado acrilato puro, es decir formado exclusivamente (aparte de los monómeros ácidos) a partir de derivados del ácido (met)acrílico (por ejemplo, sus ésteres).

En una realización preferente, el polímero de la primera etapa consiste en un copolímero el cual

(i) se utiliza en una cantidad de 5 a 40% en peso, basado en el 100% en peso del total de monómeros a polimerizar en todas las etapas,

(ii) se compone de al menos el 50% en peso y hasta el 99,9% en peso, basado en la suma de los monómeros de todas las etapas, de los monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀, y mezclas de estos monómeros, y

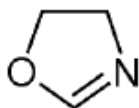
(iii) se compone de al menos 0,1% en peso y hasta 4% en peso, basado en la suma de los monómeros de todas las etapas, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado, que se seleccionan preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y su mezcla.

En una realización de la invención, se usa al menos un regulador de peso molecular en la polimerización de la primera etapa. Por este medio puede reducirse el peso molecular del polímero de emulsión mediante una reacción de terminación de cadena. Los reguladores están unidos al polímero, generalmente al extremo de la cadena. La cantidad de regulador es en particular de 0,05 a 4 partes en peso, particularmente preferentemente de 0,05 a 0,8 partes en peso y muy particularmente preferentemente de 0,1 a 0,6 partes en peso, basado en el 100% en peso de los monómeros a polimerizar en todas las etapas. Los reguladores adecuados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol tales como terc-butilmercaptano, el etilhexil éster del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano. Los reguladores son generalmente compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular inferior a 2000, en particular menor de 1000 g/mol.

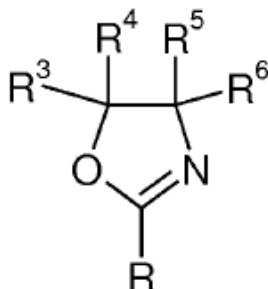
En una realización preferente de la invención, la polimerización de la primera etapa tiene lugar en presencia de látex de núcleos. El látex de núcleos es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas que tienen un diámetro de partícula promedio de preferentemente 20 a 40 nm. El látex de núcleos se usa en una cantidad de preferentemente de 0,05 a 5% en peso, en particular preferentemente de 0,1 a 3% en peso, basado en la cantidad de los monómeros a polimerizar en todas las etapas. Es adecuado, por ejemplo, un látex a base de poliestireno o a base de polimetilmetacrilato. Una látex de núcleos preferente es el núcleo de poliestireno.

Los monómeros que contienen grupos oxazolina se usan preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 4 partes en peso, más preferentemente de 0,75 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros de todas las etapas. Los monómeros que contienen grupos oxazolina se usan preferentemente exclusivamente en la etapa de polimerización adicional. Los monómeros que tienen grupos oxazolina son un monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo oxazolina, en particular al menos un grupo 2-oxazolina (también denominado a continuación monómero de oxazolina). Preferentemente, el monómero comprende exactamente un grupo oxazolina, en particular exactamente un grupo 2-oxazolina.

Un monómero de oxazolina es un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y al menos un grupo oxazolina. Para los fines de la presente invención, un grupo oxazolina se refiere a un compuesto heterocíclico que comprende un anillo de cinco miembros que comprende exactamente un átomo de oxígeno y exactamente un átomo de nitrógeno. En particular, el grupo oxazolina es un grupo 2-oxazolina que puede ser descrito por el siguiente elemento estructural.



Preferentemente, el monómero de oxazolina es un compuesto de acuerdo con la fórmula:



en el que los radicales tienen los siguientes significados:

R es un radical alqueno C_{2-20} que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-32} , hidroxialquilo C_{1-20} , aminoalquilo y haloalquilo C_{1-20} , preferentemente seleccionado de H, halógeno y alquilo C_{1-20} .

Un grupo etilénicamente insaturado denota un doble enlace $C=C$ terminal. Alquilo denota un radical univalente que consiste en un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, preferentemente de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende en particular de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono, en particular preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, el radical alquilo puede ser metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo.

Alqueno se refiere a un radical univalente que consiste en una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, en particular que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 18 átomos de carbono, en particular preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, que comprende uno o más enlaces dobles $C-C$, en el que los enlaces dobles $C-C$ pueden ocurrir dentro de la cadena de hidrocarburo o al final de la cadena de hidrocarburos (doble enlace $C=C$ terminal). Por ejemplo, un radical alqueno puede ser un radical alilo.

Arilo se refiere a un grupo hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido, que comprende especialmente de 6 a 20 átomos de carbono. Por ejemplo, el radical arilo puede ser un grupo fenilo.

Arilalquilo se refiere a un radical univalente derivado de un radical alquilo lineal o ramificado, en particular que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 18 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, por el reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno por un grupo arilo, en el que el grupo

arilo está sustituido o grupo de hidrocarburo aromático no sustituido, que comprende especialmente de 6 a 14 átomos de carbono. Por ejemplo, el grupo hidrocarburo aromático puede ser fenilo; por ejemplo, el radical arilalquilo puede ser un radical bencilo.

Halógeno denota un sustituyente seleccionado de flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro.

5 Haloalquilo denota un radical univalente derivado de un radical alquilo lineal o ramificado, en particular que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 18 átomos de carbono, particularmente preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, por el reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno por un átomo de halógeno (-F, -Cl, -Br, -I, en particular Cl). Lo mismo se aplica a los radicales hidroxialquilo y aminoalquilo.

10 Preferentemente, R es un radical alqueno C₁₋₁₀, preferentemente un radical alqueno C₁₋₆, que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado. En una realización preferente, el radical R comprende exactamente un grupo etilénicamente insaturado. El radical R se selecciona en particular de vinilo, alilo, isopropenilo (2-propen-2-ilo), 2-propen-1-ilo, 3-buten-1-ilo o 4-buten-1-ilo. R es particularmente preferentemente vinilo o isopropenilo, particularmente preferentemente isopropenilo.

15 Preferentemente, los radicales R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo C₁₋₁₀, arilo C₆₋₁₂, arilalquilo C₇₋₁₃, alcoxi C₁₋₁₀, hidroxialquilo C₁₋₁₀, aminoalquilo C₁₋₁₀ y haloalquilo C₁₋₁₀; en particular, se selecciona entre H y alquilo C₁₋₆, en particular preferentemente de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo, en particular, se selecciona de H, metilo y etilo. En una realización preferente, al menos dos radicales de R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son H. En una realización preferente, los radicales R³ y R⁴ son H. En una realización preferente, todos los radicales R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son H. En una realización preferente, al menos dos de los radicales R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son H.

20 En una realización preferente, los radicales R₃, R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de H, metilo y etilo y al menos dos de los radicales R₃, R₄, R₅ y R₆ son H, preferentemente los radicales R₃ y R₄ son H.

25 De manera particularmente preferente, los monómeros de oxazolona son al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en 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. Particularmente preferente es el uso de 2-vinil-2-oxazolona y/o 2-isopropenil-2-oxazolona, particularmente preferente es 2-isopropenil-2-oxazolona (iPOx).

30 Los monómeros usados para la polimerización de la etapa adicional son preferentemente al menos 60% en peso, preferentemente al menos 80% en peso, por ejemplo, de 80 a 99,5% en peso, en particular preferentemente al menos 90% en peso, de uno o más de los principales monómeros descritos a continuación. Los principales monómeros se seleccionan del grupo que consiste en (met) acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos que contienen alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

35 Estos incluyen, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico que tienen un radical alquilo C₁-C₁₀, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular, también son adecuadas mezclas de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos del ácido versático y acetato de vinilo. Compuestos vinilaromáticos adecuados son viniltolueno, a- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Son para mencionar como éteres de vinilo, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Preferentemente son vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos se pueden mencionar butadieno, isopreno y cloropreno.

40 Los monómeros principales preferentes para la polimerización de la etapa adicional son los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀ átomos de carbono, en particular los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₈ y vinilaromáticos, en particular estireno y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de octilo y el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de 2-propilheptilo así como las mezclas de estos monómeros.

45 Además de los monómeros principales, los monómeros para la polimerización de la etapa adicional pueden comprender otros monómeros, por ejemplo, monómeros que contienen hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁ a C₁₀ así como (met)acrilamida. Como monómeros adicionales también pueden mencionarse mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino(met)acrilatos, tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Otros monómeros que también se pueden mencionar son los monómeros de

reticulación. Los monómeros usados en la etapa adicional comprenden preferentemente no más de 1 parte en peso de monómeros que tienen grupos ácidos o ningún monómero que tiene grupos ácidos, basado en la suma de todos los monómeros.

5 En particular, los monómeros para la polimerización de la etapa adicional son al menos 60% en peso, más preferentemente al menos 80% en peso, por ejemplo de 60 a 99,5% en peso, y lo más preferentemente al menos 95% en peso, seleccionado de al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁ a C₂₀.

10 Preferentemente, los polímeros de la primera etapa y las etapas adicionales (aparte de los monómeros que contienen grupos oxazolina y los monómeros ácidos) son acrilatos puros, es decir, polímeros que, además de los monómeros que contienen oxazolina y monómeros ácidos (preferentemente ácido metacrílico y/o ácido itacónico) se forman exclusivamente a partir de derivados del ácido (met)acrílico (preferentemente sus ésteres).

15 Preferentemente, los monómeros de la polimerización de la etapa adicional se seleccionan de manera que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la etapa adicional se encuentre en el intervalo de -45°C a +15°C, en particular de -40°C a +10°C. Por variación específica del tipo y cantidad de los monómeros, es posible para el experto en la materia preparar composiciones poliméricas acuosas cuyos polímeros tengan una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. La orientación es posible usando la ecuación de Fox. Según Fox (TG 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) se aplica a un cálculo de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros en buena aproximación:

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

20 en la que x¹, x², ... xⁿ son las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ... y Tg¹, Tg², ... Tgⁿ significan las temperaturas de transición vítrea de solo uno de los polímeros construidos a partir de los monómeros 1, 2, ... expresadas en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y, por ejemplo, desarrollados en la Eyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, Vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperatura de transición vítrea de homopolímeros se muestran, por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª ed. J. Wiley, New York 1989. Para el acrilato de etilo, se utiliza un valor de -13°C.

30 La temperatura de transición vítrea real del polímero de la dispersión polimérica de la invención (todas las etapas) está preferentemente en el intervalo de menos o igual a -10°C, por ejemplo, de -40 a -10°C. La temperatura de transición vítrea real se puede determinar mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). Esta es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20°C/min).

35 Se puede llevar a cabo una o más etapas de polimerización adicionales entre la polimerización de la primera etapa de polimerización que contiene monómeros ácidos y la etapa de polimerización adicional que comprende monómeros de oxazolina, que también pueden contener preferentemente monómeros ácidos y en principio pueden incluir los mismos monómeros que la primera etapa de polimerización, dependiendo del tipo y las cantidades.

La relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa y opcionalmente en etapas adicionales (preferentemente ácidas) a la cantidad de los monómeros usados en la etapa adicional, que contiene oxazolina es preferentemente de 10:90 a 90:10 o de 10:90 a 60:40, más preferentemente de 10:90 a 65:35.

40 La preparación de la dispersión polimérica según la invención se lleva a cabo mediante polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión, los compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) se polimerizan en agua, emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides o estabilizantes protectores que se usan generalmente como compuestos tensioactivos para estabilizar las gotas de monómero y las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. Según la invención, sin embargo, la polimerización de todas las etapas es deficiente en emulsionantes o completamente o casi libre de emulsionantes. Para estabilizar la dispersión polimérica formada en la polimerización de las etapas adicionales, se utiliza el polímero de la primera etapa, que se convierte in situ mediante la adición de un agente neutralizante de un polímero coloide no protector, insoluble en agua, en un polímero coloide protector efectivo.

50 La neutralización de los grupos ácidos del primer polímero se lleva a cabo preferentemente añadiendo un agente neutralizante antes de la polimerización de la etapa adicional. Después del agregado que todos los monómeros, la cantidad de agente neutralizante requerido para neutralizar al menos el 10%, preferentemente del 30 al 100% o del 30 al 90% de equivalentes de ácido, está preferentemente contenida en el recipiente de polimerización.

55 La polimerización en emulsión de la primera y segunda etapa puede iniciarse con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, sales de amonio y metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados como iniciadores los denominados sistemas iniciadores de oxidación-reducción (red-ox). Los sistemas iniciadores redox consisten en al menos un agente reductor principalmente inorgánico y un agente

oxidante orgánico o inorgánico. El componente de oxidación consiste, por ejemplo en los iniciadores mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. El componente reductor son, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, por ejemplo, sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales alcalinas del ácido sulfúrico como el bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas como el bisulfito de acetona o agentes reductores como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores Red-Ox pueden usarse con el uso concomitante de compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede ocurrir en múltiples estados de valencia. Los sistemas iniciadores Red-Ox típicos son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato ferroso/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido Na-hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente reductor también puede ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y el disulfito de sodio.

Los iniciadores mencionados se usan generalmente en forma de soluciones acuosas, la concentración más baja se determina por la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración de iniciadores de 0,1 a 30% en peso, preferentemente de 0,5 a 20% en peso, de manera particularmente preferente de 1,0 a 10% en peso, basado en los monómeros a polimerizar. También es posible usar una pluralidad de iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización de las etapas adicionales y opcionales adicionales, se pueden usar los reguladores de peso molecular mencionados anteriormente. Preferentemente, sin embargo, la polimerización de las etapas adicionales y opcionales tiene lugar sin la adición de otros reguladores de peso molecular.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo generalmente entre 30 y 130°C, preferentemente entre 50 y 90°C. El medio de polimerización puede consistir solo en agua, así como en mezclas de agua y, por lo tanto, en líquidos miscibles como el metanol. Preferentemente, solo se utiliza agua. La polimerización en emulsión de la primera etapa se puede llevar a cabo ya sea como un proceso por lotes o en forma de un procedimiento de alimentación, que incluye un procedimiento por etapas o de gradiente. En la polimerización, se introduce preferentemente un núcleo de polímero para un mejor ajuste del tamaño de partícula.

El experto en la técnica conoce la manera en que se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el curso de la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres. Puede introducirse completamente en el recipiente de polimerización, o usarse de forma continua o en etapas según su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres. En detalle, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, así como de la temperatura de polimerización. Preferentemente, una parte se carga inicialmente y el resto se suministra de acuerdo con el consumo de la polimerización. La eliminación de los monómeros residuales suele ser también después del final de la polimerización en emulsión real, es decir, añadido después de una conversión de los monómeros de al menos 95% de iniciador. Los componentes individuales se pueden agregar al reactor en el procedimiento de alimentación desde arriba, desde el lado o desde abajo a través del fondo del reactor.

En la polimerización en emulsión, las dispersiones acuosas del polímero se obtienen generalmente con contenidos de sólidos de 15 a 75% en peso, preferentemente de 40 a 75% en peso, de manera particularmente preferente mayor o igual a 50% en peso. Para un alto rendimiento espacio/tiempo del reactor, se prefieren las dispersiones que tienen el mayor contenido de sólidos posible. Para lograr contenidos de sólidos > 60% en peso, se debe establecer un tamaño de partícula bimodal o polimodal; de lo contrario, la viscosidad es demasiado alta y la dispersión ya no es manejable. La generación de una nueva generación de partículas se puede llevar a cabo, por ejemplo, agregando núcleos, agregando cantidades excesivas de emulsionante o agregando miniemulsiones. Otro beneficio asociado con la baja viscosidad en el alto contenido de sólidos es el comportamiento mejorado del recubrimiento a altos niveles de sólidos. La generación de una nueva o nuevas generación(es) de partículas puede tener lugar en cualquier momento. Depende de la distribución de tamaño de partícula deseada alcanzar una baja viscosidad.

El polímero así preparado se utiliza preferentemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. Para la distribución de tamaño de partícula monomodal, el tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor que 400 nm, en particular menos de 200 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende aquí 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 partículas más pequeño que el valor de d_{50} . La distribución del tamaño de partícula se puede medir de una manera conocida por cromatografía hidrodinámica (HDC). Para una distribución de tamaño de partícula bi o multimodal, el tamaño de partícula puede ser de hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión del polímero se ajusta preferentemente a un pH mayor que 5, en particular a un valor de pH de entre 5,5 y 8.

Las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención se usan de acuerdo con la invención en formulaciones adhesivas acuosas para la producción de laminados, es decir, utilizado en preparaciones adhesivas de laminación acuosa para unir sustratos de gran área, en particular para la producción de películas compuestas.

La presente invención también se refiere así a un procedimiento para producir películas compuestas, en las que se usa una preparación adhesiva acuosa que comprende al menos una dispersión de polímero de acuerdo con la

invención. Aquí, las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar como tales o después del envasado con excipientes convencionales. Los auxiliares habituales son, por ejemplo, agentes humectantes, espesantes, coloides protectores adicionales, estabilizadores de la luz, biocidas, antiespumantes, etc. Las formulaciones adhesivas de acuerdo con la invención no requieren la adición de resinas suavizantes (agentes de adherencia) u otros plastificantes. En el procedimiento para producir películas compuestas, al menos dos películas se unen entre sí utilizando la dispersión polimérica acuosa.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de películas compuestas, la dispersión polimérica de la invención o una preparación preparada de manera correspondiente se aplica preferentemente a los sustratos de gran superficie a unir preferentemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², más preferentemente de 1 a 7 g/m² por ejemplo mediante revestimiento, cepillado, etc. Se pueden usar procedimientos de revestimiento convencionales, por ejemplo, revestimiento con rodillo, revestimiento con rollo reverso, revestimiento con rodillo de huecograbado, revestimiento con rodillo de huecograbado reverso, revestimiento con brocha, cepillado de barras, revestimiento por pulverización, revestimiento con aerógrafo, revestimiento de menisco, revestimiento de cortina o revestimiento por inmersión. Después de un corto tiempo para desairear el agua de dispersión (preferentemente después de 1 a 60 segundos), el sustrato revestido se puede laminar con un segundo sustrato, en el que temperatura es, por ejemplo, 20 a 200°C, preferentemente 20 a 100°C y la presión puede ser, por ejemplo 100 a 3000 kN/m², preferentemente 300 a 2000 kN/m².

Preferentemente, la dispersión polimérica de la invención se usa como un agente de un componente, es decir, sin agentes de reticulación adicionales, especialmente sin reticulador de isocianato. Al menos una de las películas puede estar impresa o metalizada en el lado revestido con adhesivo. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, películas de polímeros, en particular polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno sin estirar (CPP), poliamida (PA), poli (tereftalato de etileno) (PET), poliácetato, celofán, con metal, por ejemplo, aluminio, películas de polímero revestidas (al vapor) (en resumen: películas metalizadas) o láminas metálicas, por ejemplo, de aluminio. Las películas mencionadas pueden adherirse entre sí o con una película de otro tipo, por ejemplo, películas de polímero con láminas metálicas, varias películas de polímero entre sí, etc. Las películas mencionadas también se pueden imprimir con tintas de impresión, por ejemplo.

Una realización de la invención es una película compuesta producida usando una de las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención descrita anteriormente, en la que el material de una primera película se selecciona de OPP, CPP, PE, PET y PA y en la que el material de una segunda película se selecciona de OPP, CPP, PE, PET, PA y lámina metálica. En una realización de la invención, la primera película y/o la segunda película en el lado respectivo, que está recubierta con la dispersión de polímero de acuerdo con la invención, es impresa o metalizada. El grosor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 mm, preferentemente de 5 a 40 mm.

Un tratamiento de superficie de los sustratos de película no es absolutamente necesario antes de recubrir con una dispersión de polímero de acuerdo con la invención. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados modificando la superficie de los sustratos de la película antes del recubrimiento. De este modo, se pueden aplicar los tratamientos de superficie habituales, por ejemplo, tratamiento de corona para fortalecer la adherencia. El tratamiento de corona u otros tratamientos de superficie se realizan en la medida necesaria para una humectabilidad suficiente con la composición de recubrimiento. Por lo general, un tratamiento de corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado por minuto es suficiente para este propósito. Alternativa o adicionalmente, opcionalmente también es posible usar imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de la película y el recubrimiento adhesivo. Además, las películas compuestas pueden tener más capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas impresas, capas de pintura o barniz o capas protectoras. Las capas funcionales pueden ser externas, es decir, en el lado revestido con adhesivo que se aleja del sustrato de la película o en el interior, entre el sustrato de la película y la capa adhesiva.

Una ventaja de la invención es que una amplia variedad de sustratos se pegan entre sí, es decir, pueden laminarse, en los que las dispersiones de polímeros de la invención aseguran una buena adhesión de la formulación de adhesivo a los sustratos y causan una alta resistencia del material compuesto unido. Además, las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención se distinguen por una buena adhesión instantánea y una buena resistencia al calor.

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

- larga vida útil, preferentemente al menos 10 días a 50°C.
- buena resistencia química,
- buena adherencia inmediata, preferentemente al menos 1,5 N/15 mm.
- buena resistencia al calor, preferentemente más de 0,3 N/15 mm a 90°C.
- buena resistencia al desprendimiento, preferentemente al menos 1,8 N/15 mm después de 24 horas
- es posible trabajar en condiciones de emulsionante bajo o casi libre de emulsionantes (en particular, pequeñas cantidades de emulsionante son inocuas, por ejemplo, cuando se utiliza un núcleo de polímero estabilizado con un emulsionante)

- ahorro de costos en comparación con otras dispersiones de polímeros estabilizados con coloides de protección, ya que debido a la preparación in situ del coloide de protección se pueden omitir la síntesis, el transporte y el almacenamiento separados del coloide de protección.

Ejemplos

5 Determinación del tamaño de partícula.

El tamaño de partícula se determina mediante fraccionamiento hidrodinámico con un PSDA (analizador de distribución de tamaño de partículas) de Polymer Labs. El tipo de columna utilizado Cartridge PL0850-1020 se opera a un caudal de 2 ml/min. Las muestras se diluyen con la solución de eluyente hasta una absorbancia de 0,03 UA/μl. La muestra se eluye por el principio de exclusión de tamaño en función del diámetro hidrodinámico. El eluyente contiene 0,2 % en peso de dodecilpoli(etilenglicol éter)23, 0,05 % en peso de dodecil sulfato de sodio, 0,02 % en peso de dihidrógeno fosfato de sodio y 0,02 % en peso de azida de sodio en agua desionizada. El pH es de 5,8. El tiempo de elución se calibra con látex de calibración de poliestireno. La medición se realiza en el rango de 20 nm a 1200 nm. La detección se lleva a cabo con un detector de UV a una longitud de onda de 254 nm.

Determinación de la temperatura de transición vítrea:

15 La temperatura de transición vítrea se mide por calorimetría de barrido diferencial según ASTM D 3418-08. Para el acondicionamiento, los polímeros se vierten, se secan durante la noche, luego se secan durante 1 h en un horno de vacío a 120°C. En la medición, la muestra se calienta a 150°C, se enfría rápidamente y luego se calienta a 20°C/min calentando hasta 150°C. Se indica el llamado punto medio de temperatura.

Ejemplo 1 Dispersión de polímero en dos etapas (2.36 pphm IPOx Tg -32°C)

20 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 5,9 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 166,5 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 46,4 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 60 minutos, se añadieron 274,4 g de una emulsión consistente en 92,7 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, 28% de concentración 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, la temperatura de reacción se incrementó a 85°C durante 60 minutos. Una vez completada la primera alimentación de emulsión, el pH se ajustó a 7,5 con amoníaco al 3,7% durante 10 minutos. Posteriormente, se añadió una segunda alimentación de emulsión que consiste en 92,7 g de agua desionizada, 4,6 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 29,3 g de estireno, 423,4 g de n-butil acrilato, 15,3 g de isopropeniloxazolona y 14,6 g de acrilato de metilo durante 120 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 41,6 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se agregaron 35,5 g de bisulfito de acetona (al 7%) y 13,0 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%) durante 60 min. Posteriormente, se añadieron 0,3 g de amoníaco (al 25%) y 41,6 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de 35 enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlon de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos de 49,8%, un valor de pH de 7,4, una temperatura de transición vítrea total de -32°C y un tamaño de partícula de 222 nm.

Ejemplo 2 Dispersión de polímero en dos etapas (1 pphm IPOx)

40 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,1 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 163,2 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45,0 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un periodo de 120 minutos, se agregaron 302,7 g de una emulsión consistente en 163,04 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 3,15 g de ácido acrílico, 3,4 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 173,6 g de acrilato de n-butilo, 192,0 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se incrementó a 85°C durante 60 minutos. Una vez completada la primera alimentación de emulsión, el pH se ajustó a 7 con 5% de amoníaco durante 10 min. Posteriormente, se añadió una segunda alimentación de emulsión que consiste de 45,6 g de agua desionizada, 2,3 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de isopropenil oxazolona, 143,8 g de n-butil acrilato y 104,8 g de acrilato de metilo durante 70 minutos. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se agregaron 50,2 g de bisulfito de acetona (al 4,8%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%) durante 60 min. Posteriormente, se añadieron 34,3 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlon de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 50,7%, un valor de pH de 7,0, una temperatura de transición vítrea total de -16°C y un tamaño de partícula de 206 nm.

Ejemplo 3 Dispersión de polímero en tres etapas (2 pphm IPOx, Tg = -15°C)

En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,1 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 168,8 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 60 minutos, se agregaron 238,9 g de una emulsión consistente en 117,4 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE), 29,9 g de acrilato de n-butilo, 83,5 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se aumentó a 85°C durante 60 minutos. Después de completar la primera alimentación de emulsión siguió una segunda alimentación de emulsión que consistió en 45,6 g de agua desionizada, 3,2 g de ácido acrílico, 2,3 g de laurilpoli-etoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 143,8 g de acrilato de n-butilo y 108,5 g de acrilato de metilo durante 60 min. 15 minutos después de que se inició la segunda etapa de emulsión, se añadieron 56,7 g de amoniaco al 5% a través de una alimentación separada durante 45 minutos. Después de que se completaron la segunda emulsión así como el suministro de amoniaco, se añadió una tercera etapa de emulsión de 45,6 g de agua desionizada, 2,3 g de lauril polietoxi sulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 140,7 g de acrilato de n-butilo, 101,6 g de acrilato de metilo y 12,6 g de isopropeniloxazolina durante 60 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura bajó a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se agregaron 8,7 g de bisulfito de acetona (al 13,2%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%) durante 60 minutos. Posteriormente, se añadieron 34,3 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlon de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49,1%, un valor de pH de 6,5, una temperatura de transición vítrea total de -15°C y un tamaño de partícula de 179 nm.

Ejemplo 4 Dispersión de polímero en tres etapas (1,8 pphm IPOx, -14°C)

En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,11 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 172,0 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 60 minutos, se agregaron 238,9 g de una emulsión consistente en 117,4 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE), 29,9 g de acrilato de n-butilo, 83,5 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se aumentó a 85°C durante 60 minutos. Después de completar la primera alimentación de emulsión se añadió una segunda alimentación de emulsión que consistió de 45,6 g de agua desionizada, 0,63 g de ácido acrílico, 2,3 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo y 107,9 g de acrilato de metilo durante 60 min. 15 minutos después de iniciarse la segunda etapa de emulsión, se agregaron 51,7 g de amoniaco al 3,66% de concentración a través de una alimentación por separado durante 45 minutos. Después de la finalización de la segunda emulsión así como de la alimentación de amoniaco, se añadió una tercera etapa de emulsión que consiste en 45,6 g de agua desionizada, 2,3 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo, 96,2 g de acrilato de metilo y 11,7 g de isopropeniloxazolina durante 60 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura bajó a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se añadieron durante 60 minutos 8,7 g de bisulfito de acetona (al 13,2%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%). Posteriormente, se añadieron 34,3 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlon de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 48,9%, un valor de pH de 7,5, una temperatura de transición vítrea total de -14°C y un tamaño de partícula de 174 nm.

Ejemplo 5 Dispersión de polímero en tres etapas (1,4 pphm IPOx)

En un reactor de 2 L con agitador de anclaje, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,11 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 172,0 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 60 minutos, se agregaron 238,9 g de una emulsión consistente en 117,4 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE), 29,9 g de acrilato de n-butilo, 83,5 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se aumentó a 85°C durante 60 minutos. Después de completar la primera alimentación de emulsión se añadió una segunda alimentación de emulsión que consistió en 45,6 g de agua desionizada, 0,63 g de ácido acrílico, 2,3 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo y 107,9 g de acrilato de metilo durante 60 minutos. 15 minutos después de comenzar la segunda etapa de emulsión, se agregaron 51,7 g de amoniaco al 3,66% a través de una alimentación separada durante 45 minutos. Después de completar la segunda emulsión así como la alimentación de amoniaco, se añadió una tercera etapa de emulsión a partir de 45,6 g de agua desionizada, 2,3 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo, 99,1 g de acrilato de metilo y 8,82 g de isopropeniloxazolina durante 60 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura bajó a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se añadieron durante 60 minutos 8,7 g de bisulfito de acetona (al 13,2%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%). Posteriormente, se añadieron

34,3 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlton de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49,7%, un valor de pH de 7, una temperatura de transición vítrea total de -14°C y un tamaño de partícula de 183 nm.

Ejemplo 6 Dispersión de polímero en tres etapas (0,5 pphm IPOx)

5 En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,1 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 172,0 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 60 minutos, se agregaron 238,9 g de una emulsión que
10 consiste en 117,4 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE), 29,9 g de acrilato de n-butilo, 83,5 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se aumentó a 85°C durante 60 minutos. Después de completar la primera alimentación de emulsión se añadió una segunda alimentación de emulsión que consistió en 45,6 g de agua desionizada, 0,63 g de ácido acrílico, 2,3 g de lauril-polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo y 107,9 g de acrilato de metilo durante 60 min. 15 minutos después de comenzar la segunda etapa de emulsión, se agregaron 51,7 g de amoniaco al 3,7% a través de una alimentación separada durante 45 minutos. Después de que la segunda emulsión, así como la alimentación de amoniaco hubieran terminado, se añadió una tercera etapa de emulsión consistente en 45,6 g de agua desionizada, 2,3 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 140,7 g de acrilato de n-butilo, 104,9 g de acrilato de metilo y 3,0 g de isopropeniloxazolona durante 60 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura bajó a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se añadieron durante 60 minutos 8,7 g de bisulfato de acetona (al 13,2%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%). Posteriormente, se añadieron 34,3 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlton de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49,6%, un valor de pH de 7, una temperatura de transición vítrea total de -15°C y un tamaño de partícula de 198 nm.

Ejemplo comparativo 7 (sin IPOx)

En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 5,8 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 163,8 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 42,9 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Luego se añadieron 28,5 g de una emulsión que consiste en 111,8 g de agua desionizada, 6,0 g de ácido itacónico, 1,1 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE) y 28,5 g de acrilato de N-butilo, 79,6 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se aumentó a 85°C durante 60 minutos. Después de completar la primera alimentación de emulsión, se añadió una segunda alimentación de emulsión que consiste en 86,8 g de agua desionizada, 0,6 g de ácido acrílico, 4,3 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 12,0 g de acrilato de 2-hidroxiopropilo, 267,9 g de acrilato de n-butilo y 205,5 g de acrilato de metilo durante 120 minutos. 15 minutos después de comenzar la segunda etapa de emulsión, se agregaron 49,2 g de amoniaco al 3,66% a través de una alimentación por separado durante 105 minutos. Después del final de la alimentación, se agregaron 30,0 g de agua desionizada y la temperatura bajó a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se añadieron durante 60 minutos 8,2 g de bisulfato de acetona (al 13,2%) y 12,0 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%). Después de eso, se añadieron 0,2 g de amoniaco (25%) y 32,7 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de un filtro Perlton de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 50,7%, un valor de pH de 6,5, una temperatura de transición vítrea total -15°C y un tamaño de partícula de 185 nm (cromatografía hidrodinámica).

45 Ejemplo comparativo 8 (que contiene emulsionante)

En un reactor de 2 L con agitador de ancla, que se calentó a 80°C, se llenaron 6,1 g de un núcleo de poliestireno (contenido de sólidos: 33%, tamaño de partícula: 30 nm) y 163,2 g de agua desionizada. Después de alcanzar una temperatura interna de 80°C, se agregaron 45,0 g de una solución de peroxodisulfato de sodio al 7% y se agitó durante 2 minutos. Posteriormente, durante un período de 120 minutos, se añadieron 310,9 g de una emulsión consistente en 140,9 g de agua desionizada, 6,3 g de ácido itacónico, 3,15 g de ácido acrílico, 40,5 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% de concentración en agua, BASF SE), 173,6 g de acrilato de n-butilo, 192,0 g de acrilato de metilo y 0,6 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se incrementó a 85°C durante 60 minutos. Una vez completada la primera alimentación de emulsión se llevó a un valor de pH de 7 durante 15 minutos con 5% de amoniaco. Posteriormente, se añadió una segunda alimentación de emulsión que consiste en 23,0 g de agua desionizada, 27,0 g de lauril polietoxisulfato de sodio (Disponil® FES 27, 28% en agua, BASF SE), 6,3 g de isopropeniloxazolona, 143,8 g de butilacrilato y 104,8 g de acrilato de metilo durante 70 min. Después del final de la alimentación, se agregaron 31,5 g de agua desionizada y la temperatura se redujo a 80°C. A una temperatura interna de 80°C, se agregaron 50,2 g de bisulfato de acetona (al 4,8%) y 12,6 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 10%) durante 60 min. Posteriormente, se agregaron 44,8 g de agua desionizada y el experimento se enfrió a temperatura ambiente. Después de enfriar, la dispersión se filtró a través de

un filtro Perlon de 125 mm. La dispersión tenía un contenido de sólidos del 49,4%, un valor de pH de 7,0, una temperatura de transición vítrea total -16°C y un tamaño de partícula de 172 nm.

Producción de películas compuestas:

5 Las dispersiones de polímeros neutralizados se recubren sobre películas disponibles comercialmente (tinta OPP, polipropileno orientado impreso) con un espesor de película seca de 2 g/m² (basado en el contenido de sólidos). Después de secar con aire caliente, las películas recubiertas de esta manera se enrollan con una segunda película (PP metalizado moldeado) y luego se presionan a una presión en una prensa de rodillos de 6,5 bar a 5 m/min a 70°C. Posteriormente, las películas compuestas se almacenan durante 1 día a temperatura ambiente y clima estándar.

10 Determinación de la resistencia al desprendimiento (adhesión instantánea y resistencia al calor):

15 Para determinar la resistencia al desprendimiento, las películas compuestas se cortan en tiras de 15 mm de ancho. Luego, las tiras se retiran a 23°C en una máquina de prueba de resistencia al desprendimiento universal de Zwick (tipo 1120.25.01) a una velocidad de 100 mm/min a un ángulo de 2 × 90° (180°) y se mide la fuerza requerida para esto en Newton. Para determinar la adhesión inmediata, se midió la resistencia al desprendimiento a 23°C después de 1 minuto. Para determinar la resistencia al calor, se midió la resistencia al desprendimiento en una cámara calentada a 90°C. Para describir la resistencia química de los adhesivos, los laminados se almacenaron durante 7 días a 50°C en ketchup de tomate, y luego se determinaron las resistencias al desprendimiento a 23°C. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la prueba de resistencia al desprendimiento

Ejemplo	resistencia al desprendimiento después de 24h [N/15 mm]	Resistencia al calor a 90°C [N/15 mm]	Resistencia al desprendimiento después del almacenamiento en ketchup de tomate [N/15 mm]
1	3,5 (MB)	0,5	2,5
2	2,5	0,6	2,6
3	3,2(MB)	0,5	2,7
3 ¹⁾	3,1 (MB)	0,4	2,6
4	3,2 (MB)	0,5	2,4
5	3,4 (MB)	0,5	2,5
6	1,8	0,5	2,3
7 ²⁾	1,8	0,1	0,4
8 ²⁾	0,5	0,3	0,1

¹⁾ tras almacenamiento durante 10 días a 50°C
²⁾ Comparación
 MB: Falla del material

20

Tabla 2. Influencia del emulsionante sobre la adhesión instantánea

Ejemplo	Adhesión instantánea [N/15 mm]	Resistencia al desprendimiento después de 24h [N/15 mm]
3	2,5	3,2
3 + 2,5 pphm Disponil FES 27	1,0	1,9
2	2,1	2,6
8 (Comparación)	0,5	1,0

5 Los experimentos muestran que la copolimerización de monómeros que contienen oxazolina en una etapa de polímero de emulsión después de la neutralización de los monómeros ácidos en la primera etapa causa una mejora significativa en las resistencias al desprendimiento incluso bajo carga de calor y especialmente bajo la influencia de medios agresivos (por ejemplo, después del almacenamiento en ketchup). Debido al contenido deficiente emulsionante, las dispersiones tienen una excelente adhesión inmediata (Tabla 2).

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de polímeros acuosos para laminado de película compuesta, preparada mediante polimerización en emulsión de radicales libres

- en la que inicialmente en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión de radicales libres, se prepara un primer polímero dispersado en agua, en la que el primer polímero se prepara a partir de una primera composición que contiene monómeros polimerizables radicalmente, etilénicamente insaturados, y en la que

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

- en la que los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros de todas las etapas, y

- en la que los monómeros de la etapa adicional comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo oxazolina, y

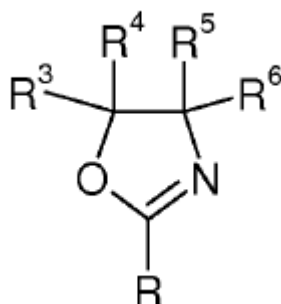
- en la que la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a un valor de pH menor que 5 y, antes de la polimerización de la etapa adicional, los grupos ácidos se neutralizan con una base volátil, preferentemente una solución acuosa de amoníaco, de manera tal que el pH de la dispersión del polímero antes de la etapa adicional es mayor que 5, y

- en la que se utiliza un total de menos de 0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros de emulsionante, o no se usa emulsionante, y

- en la que la temperatura de transición vítrea del polímero producido es inferior a -10°C .

2. Dispersión de polímeros según la reivindicación anterior, caracterizada porque los monómeros que contienen oxazolina se usan exclusivamente en la etapa adicional y se usan en una cantidad de 0,5 a 4 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros.

3. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros que contienen oxazolina se seleccionan de los compuestos de la fórmula



en la que los radicales tienen los siguientes significados:

R es un radical alquenilo C_{2-20} que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , arilo C_{6-20} , arilalquilo C_{7-32} , hidroxialquilo C_{1-20} , aminoalquilo C_{1-20} y haloalquilo C_{1-20} .

4. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros que contienen oxazolina se seleccionan de 2-vinil-2-oxazolina, 2-vinil-4-metil-2-oxazolina, 2-vinil-5metil-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-isopropenil-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.

5. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque en la primera etapa los grupos ácidos que tienen monómeros se copolimerizan con monómeros sin grupos ácidos, en la que la relación en peso de monómeros que tienen grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos se encuentra en el intervalo de 5:95 a 15:85.
- 5 6. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros con al menos un grupo ácido usados en la primera etapa se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido viniláctico, fosfato insaturado y mezclas de estos monómeros; y los monómeros que no tienen grupo ácido utilizado en la primera etapa se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10 y mezclas de estos monómeros.
- 10 7. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque al menos el 60% en peso de los monómeros usados en la etapa adicional se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos que contienen ácidos carboxílicos de hasta 20 átomos de carbono, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros.
- 15 8. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los polímeros de todas las etapas son polímeros que, además de los monómeros que contienen oxazolina y los monómeros ácidos, se forman exclusivamente a partir de derivados de ácido (met)acrílico.
- 20 9. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque en la polimerización de la primera etapa se utiliza un regulador de peso molecular.
10. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la relación en peso de la cantidad de los monómeros utilizados en la primera etapa a la cantidad de los monómeros utilizados en la etapa adicional asciende de 10:90 a 65:35.
- 25 11. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la polimerización de la primera etapa tiene lugar en presencia de un látex de siembra.
12. Dispersión de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los monómeros usados en la etapa adicional comprenden no más de 1 parte en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros que tienen grupos ácidos, o monómeros sin grupos ácidos.
- 30 13. Procedimiento para preparar una dispersión acuosa de polímero para laminación de película compuesta
- en el que inicialmente en una primera etapa en medio acuoso por polimerización en emulsión de radicales libres, se prepara un primer polímero dispersado en agua, en el que el primer polímero se prepara a partir de una primera composición que contiene monómeros polimerizables radicalmente, etilénicamente insaturados, y en el que
 - en una etapa adicional, se prepara una dispersión polimérica en un medio acuoso y en presencia del primer polímero por polimerización en emulsión de radicales libres de una composición adicional, que es diferente de la primera composición, que comprende monómeros polimerizables por radicales libres etilénicamente insaturados,
 - en el que los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso basado en 100 partes en peso de los monómeros de todas las etapas, y
 - en el que los monómeros de la etapa adicional comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo oxazolina, y
 - en el que la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a un valor de pH menor que 5 y, antes de la polimerización de la etapa adicional, los grupos ácidos se neutralizan con una base volátil, preferentemente una solución acuosa de amoníaco, de manera tal que el pH de la dispersión del polímero antes de la etapa adicional es mayor que 5, y
 - en el que en total se utiliza menos de 0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros, de emulsionante o no se usa emulsionante, y
 - en el que la temperatura de transición vítrea del polímero producido es inferior a -10°C.
- 35
- 40
- 45
- 50

14. Uso de la dispersión polimérica acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o la dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo la reivindicación precedente como adhesivo de laminación, para la producción de adhesivos de laminación o en la producción de películas compuestas.
- 5 15. Película compuesta que tiene una primera y al menos una segunda película, las cuales se unen entre sí usando un adhesivo que contiene la dispersión polimérica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o una dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la reivindicación 13.
- 10 16. Procedimiento para producir películas compuestas, caracterizado porque se proporciona una dispersión polimérica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o una dispersión polimérica acuosa preparada de acuerdo con la reivindicación 13 y al menos dos películas se unen entre sí usando la dispersión polimérica acuosa.