

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 601**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2017 PCT/EP2017/050365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2017 E 17700213 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3405540**

54 Título: **Uso de un adhesivo de laminación monocomponente para laminación de películas compuestas**

30 Prioridad:

18.01.2016 EP 16151707

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

18.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
TONHAUSER, CHRISTINE;
KIENER, CHRISTOPH;
PREISHUBER-PFLUEGL, PETER y
KUNTZ, ANDREA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 806 601 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un adhesivo de laminación monocomponente para laminación de películas compuestas

La invención se refiere al uso de un determinado adhesivo de laminación monocomponente para laminación de películas compuestas, así como a un procedimiento para laminación de películas compuestas. Las películas compuestas pueden usarse de manera especialmente ventajosa para el embalaje de productos alimenticios.

Hay una gran necesidad de adhesivos de bajo costo para la laminación de películas compuestas con buenas propiedades de aplicación, por ej., para el embalaje flexible de alimentos. Los sistemas adhesivos a base de disolventes orgánicos son usados ampliamente en esta aplicación. Los sistemas adhesivos a base de agua son una alternativa para reducir las emisiones de disolventes orgánicos. Son de particular importancia las dispersiones de polímeros de éster de acrilato, también denominadas látex de acrilato. Los adhesivos a base de éster de acrilato son, por ej., descritos en los documentos WO 98/23656 y WO 00/50480, JP H08 2538 A, US 2004/168762 A1, US 2005/192394 A1 y EP 2 636 714 A1.

En numerosas aplicaciones, el adhesivo usado debe ser altamente resistente al calor, por ej., en laminados de películas para procesos de llenado en caliente o para envases de alimentos esterilizables o pasteurizables. Además, numerosos laminados requieren un adhesivo de alta resistencia a los productos químicos de las tintas en contacto directo con el adhesivo o a los productos químicos que pueden migrar del producto envasado a través de las películas internas al adhesivo. Cuando son usados adhesivos acuosos, la resistencia al calor y a los productos químicos requerida se logra generalmente mezclando un reticulante químico externo en la dispersión. En particular, en la presente memoria son usados isocianatos emulsionables en agua. Este sistema adhesivo de dos componentes suele tener la desventaja de una vida útil limitada dentro de la cual el adhesivo debe ser procesado. Suele durar entre una y diez horas. Si se excede este tiempo de vida útil, existe el riesgo de coagulación en el adhesivo y el riesgo de un aumento de la viscosidad, lo que puede dar lugar a problemas en el revestimiento industrial del adhesivo en un soporte de película. Además, con esos adhesivos de dos componentes, existe el riesgo de que se produzcan errores de mezcla durante la misma, lo que puede perjudicar la reticulación efectiva del adhesivo.

Es conocido a partir del documento EP148386 que la adición de un componente de dihidrazida a la dispersión mejora la adhesión de las capas adhesivas aplicadas desde el agua a las superficies de olefina. El documento WO2006/066761 describe los polímeros de emulsión funcionalizados con ceto- o aldehído que tienen un segundo componente en el suero de dispersión que reacciona por reticulación durante la formación de película. Este componente es usado para películas de PVC blandas autoadhesivas y fácilmente extraíbles. Los polímeros de emulsión descritos en dicho documento son usados como adhesivos sensibles a la presión (PSA) y están caracterizados por una adherencia de película comparativamente alta. La pegajosidad de la película puede describirse como "loop-tack". La adherencia del bucle sobre el acero es normalmente mayor que 1,7 N / 25 mm y puede ser de 10 N / 25 mm. Los adhesivos laminadores o las dispersiones para uso en la laminación de películas compuestas no son adhesivos sensibles a la presión, no presentan pegajosidad o apenas son pegajosos, es decir, tienen una adherencia de bucle preferentemente menor que 1,7 N / 25 mm al acero.

La tarea de la presente invención es hacer accesible un adhesivo de laminación acuoso monocomponente para la laminación de películas compuestas, que exhiba una resistencia térmica y química como la que se logra para estas aplicaciones con los adhesivos acuosos convencionales de dos componentes que resultan en compuestos de película sólidos que no pueden desprenderse fácilmente.

Ha sido descubierto que la tarea puede ser resuelta usando el adhesivo de laminación que se explica con más detalle a continuación. El objeto de la invención es el uso de un adhesivo de laminación monocomponente para la laminación de películas compuestas, estando presente el adhesivo de laminación en forma de una dispersión polimérica acuosa y conteniendo la dispersión polimérica acuosa partículas de polímero dispersas en agua, que puede ser preparado mediante la polimerización en emulsión por radicales de monómeros que comprenden

a) al menos 60 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C20, alquilmetacrilatos C1 a C20, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos C, vinilaromáticos con hasta 20 átomos C, vinilhalogenuros, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros y

b) al menos 0,1 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero con al menos un grupo de ácidos, y

c) de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente con al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos ceto y grupos aldehído;

siendo que en la polimerización de emulsiones es usada menos de 1 parte en peso del emulsionante sobre 100 partes en peso de monómeros;

mientras la dispersión polimérica acuosa contiene al menos un compuesto A que presenta al menos dos grupos funcionales que pueden realizar una reacción de enlace cruzado con los grupos ceto o con los grupos aldehído; mientras que la relación molar de los grupos reactivos con grupos ceto o con grupos aldehído del compuesto A respecto de los grupos ceto y los grupos aldehído del monómero c) es de 1:10 a 2:1;

- 5 mientras que en la laminación de películas compuestas al menos dos películas están tan firmemente unidas entre sí con el adhesivo de laminación que la resistencia a la exfoliación es de 2,5 N / 15 mm o mayor, o 3 N/15 mm o mayor, o que las películas unidas entre sí sólo pueden separarse destruyendo al menos una de las películas.

La dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la invención además contiene un compuesto, que incluye al menos dos grupos funcionales que pueden efectuar una reacción de enlace cruzado con el grupo ceto o aldehído. Para un óptimo entrecruzamiento, la cantidad de este segundo componente es seleccionada de tal manera que una molécula del segundo componente constituya un compuesto químico puente con dos funciones ceto o aldehído.

- 10

También es un objeto de la invención un procedimiento para la elaboración de películas compuestas en el que al menos dos películas se unen entre sí usando el adhesivo de laminación monocomponente y no autoadhesivo o usando la dispersión polimérica acuosa, preferentemente usando presión y temperatura elevadas.

- 15 También es un objeto de la invención el uso de películas compuestas que pueden ser obtenidas de acuerdo con la invención para el embalaje de alimentos, preferentemente en embalajes flexibles.

También es un objeto de la invención el uso de la dispersión polimérica acuosa como adhesivo, en particular, como adhesivo de laminación, por ej., para la elaboración de películas compuestas para el embalaje de alimentos.

- 20 También es un objeto de la invención una película compuesta, que presenta una primera película y al menos una segunda película que están adheridas entre sí, mediante el uso del adhesivo de laminación descrito en la presente memoria que contiene una dispersión polimérica acuosa a usar de acuerdo con la invención.

En adelante, ocasionalmente la denominación "(met)acril..." y otras similares son usadas en forma abreviada para indicar "acril... o metacril...". En la denominación (met)acrilato de alquilo Cx y nombres análogos, x significa la cantidad de átomos C del grupo alquilo.

- 25 La temperatura de transición vítrea puede ser determinada por calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polímero de dispersión polimérica es la temperatura de transición vítrea obtenida mediante la evaluación de la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20° C/min).

- 30 Los adhesivos monocomponentes son adhesivos en los que no es añadido ningún reticulante externo (tal como, por ej., reticulante de isocianato) inmediatamente antes de su uso. Preferentemente, no se produce ningún reticulado UV durante la producción de películas compuestas y el adhesivo de laminación no contiene preferentemente ningún componente reticuable por UV.

- 35 El adhesivo de laminación preferentemente no es autoadhesivo. Los adhesivos no autoadhesivos son adhesivos que, a diferencia de los adhesivos sensibles a la presión, no tienen una adherencia muy baja a temperatura ambiente y preferentemente cuando es aplicada presión y/o temperatura elevada. La pegajosidad medida como Loop Tack es preferentemente menos de 1,7 N / 25 mm (adhesivo de 20 mm de espesor aplicado sobre una película de poliéster de 12 mm de espesor, medido sobre acero a temperatura ambiente (20 °C) a una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min).

- 40 Las dispersiones poliméricas usadas de acuerdo con la invención están disponibles por polimerización en emulsión por radicales de compuestos insaturados etilénicamente, radicalmente polimerizables (monómeros).

- 45 La polimerización es realizada en ese caso preferentemente sin emulsionantes o con poca cantidad de emulsionante en el sentido que se añadidos menos de 1 parte en peso de emulsionante o menos de 0,8 partes en peso, preferentemente menos o igual que 0,5 partes en peso de emulsionante, respecto de 100 partes en peso de monómeros, para estabilizar la dispersión polimérica de acuerdo con la invención. Los emulsionantes son sustancias no poliméricas, anfifílicas y tensoactivas que son añadidos a la mezcla de polimerización antes o después de la polimerización. Pequeñas cantidades de emulsionantes, que son, por ejemplo, condicionadas por el uso de semillas de polímeros estabilizados con emulsionantes, son inofensivos. En total también se puede usar menos de 0,3 partes en peso o menos de 0,2 partes en peso de emulsionante, por ej., de 0,05 a menos de 1 parte en peso, de 0,05 a menos de 0,8 partes en peso, de 0,05 a 0,5 partes en peso, o de 0,05 a 0,3 partes en peso respecto de 100 partes en peso de monómeros o ningún emulsionante.
- 50

- 55 Una descripción detallada de los coloides protectores adecuados puede hallarse en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, págs. 411 a 420. Los emulsionantes son tanto aniónicos, catiónicos como no emulsionantes iónicos. Preferentemente, como son usadas sustancias tensoactivas emulsionantes, su peso molecular en contraste con los coloides protectores suele ser menor que 2000 g/mol. Naturalmente, si son usadas mezclas de sustancias tensoactivas, los componentes

individuales deben ser compatibles entre sí, lo que puede comprobarse en caso de duda mediante algunas pruebas preliminares. Preferentemente se usan emulsionantes iónicos y aniónicos como sustancias tensioactivas. Los emulsionantes acompañantes comunes son p. ej. alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 50, resto alquilo: C8- a C36), mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, resto alquilo: C4- a C9), sales alcalinas metálicas de ésteres dialquilo del ácido sulfosuccínico así como, sales alcalinas metálicas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C8- a C12), alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, resto alquilo: C12- a C18), alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, resto alquilo: C4- a C9), ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C12- a C18) y ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C9- a C18).

Otros emulsionantes adecuados son compuestos de la fórmula general en la que R5 y R6 significan hidrógeno o alquilo C4 a C14 y no son simultáneamente hidrógeno y X e Y pueden ser iones de metales alcalino y/o iones de amonio. Preferentemente, R5, R6 significan restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos C o hidrógeno y en particular, con 6, 12 y 16 átomos C, mientras R5 y R6 no son ambos hidrógenos al mismo tiempo. X e Y preferentemente son iones de sodio, potasio o amonio, siendo sodio especialmente preferente. Son especialmente ventajosos los compuestos en los que X e Y son sodio, R5 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos C y R6 es hidrógeno o R5. Frecuentemente son usadas mezclas técnicas que presentan una proporción de 50 a 90 % en peso del producto mono alquilado. Los productos comerciales de emulsionantes adecuados, son por ej., Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, emulsionante 825, emulsionante 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. Para la presente invención son preferentes los emulsionantes iónicos o coloides protectores. De manera en especial preferentemente se trata de emulsionantes iónicos, en particular, de sales y ácidos, como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. En particular, también pueden usarse mezclas de emulsionantes iónicos y no iónicos.

La polimerización también puede tener lugar en presencia de un coloide protector. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que, al ser disueltos, se unen a grandes cantidades de agua y son capaces de estabilizar las dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de los emulsionantes, generalmente no disminuyen la tensión interfacial entre las partículas de polímero y el agua. El peso molecular promedio de los coloides protectores es por ej. mayor que 1000 g/mol.

Monómeros (a)

La mezcla de monómeros consiste en al menos 60 % en peso, preferentemente en al menos 80 % en peso, por ej., de 60 a 99,8 % en peso o de 80 a 98 % en peso, en especial preferentemente en al menos 90 % en peso con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero a) seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C20, alquilmetacrilatos C1 a C20, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos C, vinilaromáticos con hasta 20 átomos C, vinilhalogenuros, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros.

Son monómeros (a) adecuados, por ej., alquiléster del ácido (met)acrílico con un resto alquilo C1-C10, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato, así como behenil(met)acrilato, isobutilacrilato, terc.-butil(met)acrilato y ciclohexil(met)acrilato. En particular, también son adecuadas mezclas de los alquilésteres del ácido (met)acrílico. Vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos C son, por ej., laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, vinilésteres del ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Los vinilhalogenuros son compuestos insaturados etilénicamente sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres se mencionan, por ej., vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Son preferentes los alcoholes que contienen viniléteres de 1 a 4 átomos C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos C y dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros a) preferentemente se indican los alquilacrilatos y metilacrilatos C1-C10, en particular, alquilacrilatos y metacrilatos C1-C8, así como estireno y sus mezclas. Muy especialmente preferentes son metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-propilheptilacrilato, estireno, así como mezclas de estos monómeros.

Monómeros (b)

La mezcla de monómeros consiste en al menos 0,1 % en peso, en particular, de 0,1 a 5 % en peso o de 0,5 a 3 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero insaturado etilénicamente con al menos un grupo de ácidos (monómero ácido). Los monómeros ácidos (b) comprenden tanto los monómeros, que contienen al menos un grupo ácido, como también sus anhídridos y sus sales. Forman parte de los monómeros (b) los ácidos mono y dicarboxílicos monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, los anhídridos de los antes mencionados ácidos carboxílicos monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, así como ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente, ácidos fosfónicos o dihidrofosfatos y sus sales hidrosolubles, por ej., sus sales de metales alcalinos. Son ejemplos de estos, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinil acético y ácido vinil láctico. Como ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente son adecuados, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido acilamidometilpropansulfónico, sulfopropilacrilato y sulfopropilmetacrilato. Los monómeros b)

preferentes son ácidos carboxílicos C3-C8 y ácidos dicarboxílicos C4-C8 monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, por ej., ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido acrilamidoglicólico, ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus anhídridos. Los monómeros (b) especialmente preferentes son ácido itacónico, ácido acrílico y ácido metacrílico y sus mezclas.

5 **Monómeros (c)**

En la presente invención, la dispersión polimérica contiene grupos ceto o grupos aldehído. Los grupos ceto o aldehído pueden ligarse con el polímero mediante la copolimerización de monómeros (c) adecuados. La mezcla de monómeros se compone de al menos 0,1 % en peso, o de al menos 0,2 % en peso, por ej., de 0,1 a 5 % en peso o de 0,2 a 5 % en peso de monómeros insaturados etilénicamente con al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos ceto y grupos aldehído.

Los monómeros (c) son por ej., acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferentemente con 1 a 10 átomos C en el resto alquilo, formilestireno, alquiléster del ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o grupos aldehído, o bien un grupo aldehído y un grupo ceto en el resto alquilo, siendo que el resto alquilo preferentemente comprenden en total de 3 a 10 átomos C, por ej., (met)acriloxialquilpropanatos, como se han descrito, por ej., en el documento DE-A 2 722 097. Por lo demás, también son adecuadas las N-oxoalquil-(met)acrilamidas, como las conocidas por ej., a partir de los documentos DE-A 2 061 213 o DE-A 2 207 209, por ej., aquellas de la fórmula $R-C(=O)-R'-NH-C(=O)-CR''=CH_2$, siendo que R y R'' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferentemente alquilo) con 1 a 10 átomos C y R' significa un grupo hidrocarburo (preferentemente alquileo) con 2 a 15 átomos C. Especialmente preferentes son acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y en particular, diacetonaacrilamida.

15 **Monómeros (d)**

La mezcla de monómeros opcionalmente puede contener al menos otro monómero (c) que es diferente a los monómeros (a) a (c). Los monómeros (d) pueden ser usados, por ej., de 0 a 10 % en peso o de 0 a 5 % en peso, en particular, de 0,1 a 10 % en peso o de 0,1 a 5 % en peso o de 0,2 a 3 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros.

Los monómeros (d) son, por ejemplo, monómeros neutrales o bien no iónicos con mayor hidrosolubilidad, por ej., las amidas o las N-alquilamidas de los ácidos carboxílicos antes mencionados, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, o feniloxietilglicolmono(met)acrilato. Otros monómeros (d) también son por ej., monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular, los hidroxialquilésteres de los antes mencionados ácidos carboxílicos alfa, beta-monoinsaturados etilénicamente, preferentemente hidroxialquil(met)acrilatos C₁-C₁₀, como por ej., hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato o hidroxipropilmetacrilato, así como 4-hidroxibutilacrilato. Otros monómeros d) también son por ej., monómeros que contienen grupos amino, en particular, los aminoalquilésteres de los antes mencionados ácidos carboxílicos monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, preferentemente aminoalquil(met)acrilatos C₁-C₁₀, como por ej., 2-aminoetil(met)acrilato o terc.-butilaminoetilmetacrilato. También entran en consideración como monómeros d) los nitrilos de ácidos carboxílicos alfa-beta-monoinsaturados etilénicamente C₃-C₈, como por ej., acrilnitrilo o metacrilnitrilo. Los monómeros d) adecuados también son monómeros bifuncionales que además de un doble enlace insaturado etilénicamente presentan al menos un grupo glicidilo, un grupo oxazolino, un grupo ureido o un grupo análogo a ureido. Son ejemplos de monómeros con grupo glicidilo los glicidilésteres y glicidilésteres insaturados etilénicamente, por ej., vinil-, alil- y metalilglicidiléter y glicidil(met)acrilato. Los ejemplos de monómeros d) también son monómeros reticulantes que presentan más de un grupo polimerizable radicalmente, en particular, dos o más grupos (met)acrilato, como por ej., butanodioldi(met)acrilato o alilmetacrilato. Los monómeros d) en especial preferentemente son los hidroxialquil-(met)acrilatos con 1 a 10 átomos C en el grupo alquilo.

30 **Compuesto A**

Las dispersiones que son usadas de acuerdo con la invención contienen además al menos un compuesto A con al menos 2 grupos funcionales, en particular de 2 a 5 grupos funcionales, que entran en una reacción de entrecruzamiento con los grupos ceto o aldehído son, por ejemplo, compuestos con grupos de hidrazida, hidroxilamina, éter de oxima o grupos amino. Los compuestos adecuados con grupos de hidrazidas son, por ejemplo, las hidrazidas de ácido policarboxílico con un peso molecular de preferiblemente hasta 500 g/mol. Los compuestos de hidrazida preferidos son dihidrazidas de ácido dicarboxílico con preferentemente 2 a 10 átomos C. Ejemplos de ello son la dihidrazida del ácido oxálico, la dihidrazida del ácido malónico, la dihidrazida del ácido succínico, la dihidrazida del ácido glutárico, la dihidrazida del ácido adipico, la dihidrazida del ácido sebácico, la dihidrazida del ácido maleico, la dihidrazida del ácido fumárico, la dihidrazida del ácido itacónico y/o la dihidrazida del ácido isoftálico. Son preferentes especialmente la dihidrazida del ácido adipico, la dihidrazida del ácido sebácico y la dihidrazida del ácido isoftálico. Los compuestos adecuados con grupos amino son, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina, las polietileniminas, las polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas, el óxido de etileno y los aductos de óxido de propileno como las "jeffaminas", ciclohexanodiamina y xililendiamina. El compuesto con los grupos funcionales puede ser añadido a la

composición o dispersión del polímero en cualquier momento. En la dispersión acuosa no se produce ningún cruce con los grupos ceto o aldehído. La reticulación en el sustrato revestido sólo se produce durante el secado.

El compuesto A preferentemente es dihidrazida del ácido adípico y el monómero c) diacetona acrilamida.

5 La cantidad del compuesto con los grupos funcionales es preferentemente tal que la relación molar de los grupos funcionales reactivos con los grupos ceto y/o aldehídos con los grupos ceto y/o aldehídos del polímero es de 1:10 a 2:1, en particular de 1:5 a 2:1, particularmente preferente de 1:2 a 2:1 y muy particularmente de 1:1,3 a 1,3:1. En particular, son preferentes las cantidades equimolares de los grupos funcionales y de los grupos ceto y/o aldehídos.

Las partículas poliméricas de la dispersión polimérica a ser usada de acuerdo a la invención son preferentemente preparadas de monómeros que comprenden:

- 10 a) de 90 a 99,4 % en peso o de 90 a 98 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C8, alquilmetacrilatos C1 a C8 y estireno y mezclas de estos monómeros y
- b) de 0,5 a 3 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, y
- 15 c) de 0,1 a 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente con al menos un grupo ceto seleccionado del grupo que consiste en acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetona acrilamida;
- d) de 0 a 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros distintos de los monómeros a) hasta c), seleccionados del grupo formado por acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, mono(meta)acrilato de feniloxietilglicol, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amino, nitrilos alfa, beta monoetilénicamente insaturados de ácidos carboxílicos C3-C8, monómeros bifuncionales que, además de un doble enlace insaturado de etileno, tienen al menos un grupo glicidilo, un grupo oxazolina, un grupo ureido o un grupo análogo a ureido, y los monómeros de entrecruzamiento que tienen más de un grupo libre radicalmente polimerizable, y donde
- 20 el compuesto A es una hidrazida de ácido dicarboxílico que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.
- 25

Preferentemente, los monómeros de la polimerización son seleccionados de manera tal que la temperatura de transición vítrea esté en el intervalo de -40 °C a +15 °C, en particular de -35 °C a +10 °C o de -10 °C a +10 °C. Mediante la variación específica del tipo y cantidad de monómeros, el especialista puede producir de acuerdo con la invención composiciones de polímeros acuosos cuyos polímeros tengan una temperatura de transición vítrea en el

30 intervalo deseado. Es posible orientarse mediante la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con la Enciclopedia Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), la temperatura de transición vítrea de los copolímeros puede ser calculada con buena aproximación:

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

35 en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, $\dots n$ y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ son las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los polímeros, cada uno compuesto por solo uno de los monómeros 1, 2, $\dots n$. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y están listados, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son indicadas por ej., en Ullmann's

40 Enciclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992, otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son mencionadas, por ej., por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, Nueva York 1989.

En una realización de la invención, es usado al menos un regulador de peso molecular en la polimerización. Esto permite reducir la masa molar del polímero de la emulsión mediante una reacción de interrupción en cadena. Los reguladores están unidos al polímero, generalmente al extremo de la cadena. La cantidad de reguladores es en particular, de 0,05 a 4 partes en peso, en especial preferentemente de 0,05 a 0,8 partes en peso y muy en especial preferentemente de 0,1 a 0,6 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del monómero a ser polimerizado. Los reguladores adecuados son por ej., compuestos con un grupo tiol como el terc-butilmercaptano, éster etilacrílico del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano. Los reguladores son

50 generalmente compuestos de bajo peso molecular con un peso molecular menor que 2000, en particular, menor que 1000 g/mol. Son preferentes el 2-etilhexiltioglicolato (EHTG), el isoocil-3-mercaptopropionato (IOMPA) y el terc.-dodecilmercaptano (DMK).

La polimerización es realizada preferentemente bajo control de semillas, es decir, en presencia de semillas de polímero (látex de semillas). El látex de semillas es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas con

55 un diámetro promedio de partículas de 20 a 40 nm preferentemente. El látex de semillas se utiliza en una cantidad de preferentemente 0,01 a 0,5 partes por peso, y particularmente preferentemente 0,03 a 0,3 partes por peso, sobre la

base de 100 partes por peso de monómeros. Es adecuado, por ejemplo, un látex a base de poliestireno o de polimetacrilato de metilo. Un látex de semilla de látex preferente es la semilla de poliestireno.

5 La producción de la dispersión polimérica de acuerdo con la invención es efectuada mediante la polimerización de emulsiones. En la polimerización de emulsiones son polimerizados compuestos insaturados etilénicamente (monómeros) en agua, por lo que suelen ser usados emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos para estabilizar las gotas de monómero y las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. Preferentemente, sin embargo, la polimerización es llevada a cabo con un bajo contenido de emulsionantes y sin adición o formación de coloides protectores. La dispersión de polímeros resultante puede ser estabilizada mediante un proceso especial. Esto se basa en una lenta alimentación inicial de monómeros en presencia de una cantidad muy pequeña de semillas de polímero (control de semillas), seguida de la neutralización de los monómeros ácidos usados durante o después de la polimerización.

10 Los grupos ácidos del polímero preferentemente son neutralizados mediante la adición de un agente neutralizante durante o después de la polimerización, por lo que los grupos ácidos son neutralizados parcialmente con la adición de una base. El agente neutralizante puede ser añadido por ej., en una entrada separada paralela a la entrada de la mezcla de monómeros. Una vez añadidos todos los monómeros, está contenida en el recipiente de polimerización preferentemente la cantidad de agente neutralizante necesaria para la neutralización de al menos un 10 %, preferentemente de 10 a 100 % o de 25 a 90 % de equivalentes de ácido. El agente neutralizante especialmente preferente es el amoníaco.

20 La polimerización de la emulsión puede ser iniciada con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son por ej., sales metálicas amónicas y alcalinas del ácido peroxodisulfúrico, por ej., peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ej., hidroperóxido de terc-butilo. Los iniciadores adecuados son también los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas iniciadores de Red-Ox consisten al menos en un agente reductor mayormente inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. El componente de oxidación es por ej., los ya mencionados iniciadores para la polimerización de la emulsión. Los componentes de reducción son por ej., sales metálicas alcalinas de ácido sulfuroso, como por ej., sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales alcalinas de ácido di-sulfuroso como el disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, como el bisulfito de acetona o agentes reductores como el ácido hidroximetano sulfínico y sus sales, o el ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores Red-Ox pueden utilizarse en combinación con compuestos metálicos solubles, ya que el componente metálico puede aparecer en varios niveles de valencia. Los sistemas de iniciación de Red-Ox comunes son por ej., ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/ peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ sulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ ácido hidroximetansulfínico de sodio. Los componentes individuales, por ej., el componente reductor, también pueden ser mezclas por ej., una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetansulfínico y el disulfito de sodio.

35 Los iniciadores mencionados son usados sobre todo en forma de soluciones acuosas, en las que la concentración más baja es determinada por la cantidad de agua y aceptable en la dispersión, y la concentración más alta por la solubilidad del compuesto en cuestión en el agua. En general, la concentración de los iniciadores es de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente 0,5 a 20 % en peso, en especial preferentemente 1,0 a 10 % en peso, respecto del monómero a polimerizar. En el proceso de polimerización de la emulsión también pueden ser usados diversos iniciadores diferentes.

40 La polimerización de la emulsión es llevada a cabo preferentemente a una temperatura de 30 a 130°C, preferentemente de 50 a 90°C. El agente de polimerización puede consistir solo en agua, así como en mezclas de agua y líquidos miscibles como el metanol. Preferentemente solo es usada agua. La polimerización de la emulsión puede ser llevada a cabo en forma de un proceso de suministro, incluyendo procesos en etapas o gradientes. Durante la polimerización, puede ser añadida una semilla de polímero para mejorar el ajuste del tamaño de las partículas.

45 El modo en que el iniciador es añadido al recipiente de polimerización durante la polimerización de la emulsión acuosa radical es conocido por el experto en la técnica. Puede ser añadido completamente en el recipiente de polimerización, como también, dependiendo de su consumo en el curso de la polimerización de la emulsión acuosa radical, de forma continua o escalonada. En detalle, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente, una parte del sistema iniciador es introducida al principio y el resto es añadido a la zona de polimerización en función del consumo. Para eliminar los monómeros residuales, suele ser añadido un iniciador incluso después del final de la polimerización de la emulsión, es decir, después de una conversión de al menos el 95 % del monómero. Los componentes individuales pueden ser añadidos al reactor durante el proceso de alimentación desde arriba, lateralmente o desde abajo a través del fondo del reactor.

55 En la polimerización de emulsiones, por lo general, son obtenidas dispersiones acuosas del polímero con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferentemente de 40 a 60 % en peso, en especial preferentemente mayor o igual que 50 % en peso.

El valor de pH de la dispersión polimérica preferentemente está ajustado a un pH mayor que 5, en particular, a un valor de pH entre 5,5 y 8.

Las dispersiones poliméricas pueden ser usadas de acuerdo con la invención en preparados adhesivos acuosos, por ej., para la fabricación de laminados, es decir, en preparaciones adhesivas acuosas de laminación para pegar sustratos de gran superficie, en particular para la fabricación de películas compuestas.

5 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la elaboración de películas compuestas, en el que se unen al menos dos películas con el adhesivo de laminación monocomponente descrito anteriormente.

Aquí, las dispersiones poliméricas acuosas pueden ser usadas como tales o después de ser elaboradas con los aditivos habituales. Las sustancias auxiliares comunes son, por ejemplo, agentes humectantes, espesantes, estabilizadores de la protección contra la luz, biocidas, antiespumantes, etc.

10 En el procedimiento para la elaboración de películas compuestas se pegan entre sí al menos dos películas mediante el uso de la dispersión polimérica acuosa. La dispersión polimérica de acuerdo con la invención o una preparación adecuada se aplica a los sustratos de gran superficie a unir con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², en especial preferentemente 1 a 7 g/m² por ej., mediante rasqueta, cepillado, etc. Se pueden utilizar los métodos de revestimiento habituales, por ej., revestimiento de rodillo, revestimiento de contra-rodillo, revestimiento de rodillo grabado, revestimiento de rodillo contra-grabado, revestimiento de cepillo, revestimiento de varilla, revestimiento de rociado, revestimiento de cepillo al aire, revestimiento de menisco, revestimiento de cortina o revestimiento de inmersión. Después de un corto tiempo para que el agua de dispersión se disperse (preferentemente después de 1 a 60 segundos) el sustrato revestido puede ser laminado con un segundo sustrato, en el cual las temperaturas pueden ser, por ej., de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C y la presión puede ser por ej., de 100 a 3000 kN/m², preferentemente de 300 a 2000 kN/m².

20 En la laminación de películas compuestas según la invención, se pegan al menos dos películas con el adhesivo de laminación preferentemente de tal manera que la resistencia a la exfoliación (después de 24 horas, a 23°C / 50 % humedad relativa) es de 2,5 N / 15 mm o mayor o 3 N / 15 mm o mayor, de modo que las películas unidas sólo se pueden separar destruyendo uno de las películas.

25 La dispersión polimérica de acuerdo con la invención se utiliza como agente monocomponente, es decir, sin agentes reticulantes adicionales, en particular sin agentes reticulantes de isocianato. Al menos una de las películas puede estar impresa o metalizada en el lado cubierto con el adhesivo. Los sustratos adecuados son por ej., películas poliméricas, en particular, hechas de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno no estirado (CPP), poliamida (PA), polietilenterftalato (PET), poliacetato, celofán, películas poliméricas recubiertas (vaporizadas) con metal, por ej., aluminio (abreviado: películas metalizadas) o películas metálicas, por ej., hechas de aluminio. Las películas mencionadas pueden ser pegado entre sí o pegarse con una película de otro tipo, por ej., láminas de polímero con láminas metálicas, láminas de polímero diferentes, etc. Las películas mencionadas pueden estar impresas, por ejemplo, también con tintas de impresión.

El espesor de las películas del sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 mm, preferentemente de 5 a 40 mm.

35 Una realización de la invención es una película compuesta elaborada usando una de las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención antes descritas, en la que el material de una primera película es seleccionado de OPP, CPP, PE, PET y PA y en la que el material de una segunda película es seleccionado de OPP, CPP, PE, PET, PA y una lámina metálica. En una realización de la invención, la primera película y/o la segunda película está impresa o metalizada en el lado respectivo recubierto con la dispersión polimérica de acuerdo con la invención.

40 Un tratamiento de la superficie de los sustratos de la película no es absolutamente necesario antes de recubrirlos con una dispersión polimérica de acuerdo con la invención. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si se modifica la superficie de los sustratos de la película antes del revestimiento. Para ello se pueden utilizar tratamientos de superficie estándar, por ejemplo, el tratamiento corona para reforzar el efecto adhesivo. El tratamiento corona u otros tratamientos de superficie se aplican en la medida necesaria para lograr una humectabilidad suficiente con la composición del revestimiento. Normalmente un tratamiento corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado por minuto es suficiente para este propósito. De manera alternativa o adicional, se pueden utilizar como opción imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de la película y el revestimiento adhesivo. Además, las películas compuestas pueden tener otras capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas de impresión, capas de tinta o laca o capas protectoras. Las capas funcionales pueden estar situadas en el exterior, es decir, en el lado del sustrato de la película opuesto al revestimiento adhesivo, o en el interior, entre el sustrato de la película y la capa adhesiva.

Las ventajas especiales de los laminados de películas que pueden elaborarse de acuerdo con la invención son en particular:

- buena resistencia a la exfoliación en la laminación de películas compuestas directamente después de realizar la laminación (resistencia inmediata).

55 - buena resistencia a la exfoliación en la laminación de películas compuestas a temperaturas elevadas (resistencia al calor).

- buena resistencia a la exfoliación en la laminación de películas compuestas bajo la acción de productos químicos que migran sobre el adhesivo.

Ejemplos

Abreviaturas

- 5 IS ácido itacónico
- AS ácido acrílico
- S estireno
- MA metilacrilato
- nBA n-butilacrilato
- 10 HPA hidroxipropilacrilato
- DAAM diacetonaacrilamida
- ADDH hidrazida de ácido adipínico
- Basonat® LR 9056 poliisocianato dispersable en agua sobre la base de hexametilendiisocianato isocianurado
- EHTG 2-etilhexiltioglicolato (regulador de polimerización)
- 15 pphm partes por 100 partes de monómeros (partes en peso respecto de 100 partes en peso de monómeros)
- FG contenido de sólidos
- LD transmitancia de la luz; magnitud de medición para determinar las diferencias de tamaño de las partículas. La dispersión polimérica es diluida al 0,01 % del contenido de sólidos y es medida la transmisión de la luz en comparación con el agua pura.
- 20 Tg (calc.) temperatura de transición vítrea, calculada según la ecuación de Fox a partir de la temperatura de transición vítrea, de los homopolímeros del monómero presentes en el copolímero y su proporción en peso:

$$1 / T_g = x_A / T_{gA} + x_B / T_{gB} + x_C / T_{gC} + \dots$$

Tg: temperatura de transición vítrea calculada del copolímero

TgA: temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero A

TgB, TgC: Tg correspondiente para monómeros B, C, etc.

xA: masa de monómero A/masa total del copolímero,

xB, xC correspondiente para monómeros B, C etc.
- 25

Ejemplos 1 y 2

Monómeros	Ejemplo 1 (partes en peso)	Ejemplo 2 (partes en peso)
MA	65,1	63,1
nBA	29,8	29,8
HPA	2	2
IS	1	1
AS	0,1	0,1
DAAM	2	4

30 Los monómeros enumerados son polimerizados en presencia de 0,1 pphm de semillas de poliestireno y 0,1 pphm de emulsionante (Disponil® FES 27) en agua a una temperatura de 85 °C. Como iniciador es usado peroxodisulfato de

sodio. Para una mayor estabilización de las partículas de polímero, es añadido un total de 0,35 ppm de base (amoníaco) durante el proceso de polimerización. Para la reducción de los monómeros en la dispersión polimérica, después de la polimerización es usada desodorización química con Rongalit C e hidroperóxido de terc-butilo. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, es añadida la ADDH a la dispersión polimérica.

5 **Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)**

	Ejemplo 3 (partes en peso)
MA	67,1
nBA	29,8
HPA	2
IS	1
AS	0,1
DAAM	--

10 Los monómeros enumerados son polimerizados en presencia de 0,3 ppm de semillas de poliestireno y 0,25 ppm de emulsionante (Disponil® FES 27) en agua a una temperatura de 80 °C. Como iniciador es usado peroxodisulfato de sodio. Para una mayor estabilización de las partículas de polímero, es añadido un total de 0,35 ppm de base (amoníaco) durante el proceso de polimerización. Para la reducción de los monómeros en la dispersión polimérica, después de la polimerización se utiliza la desodorización química por medio de bisulfito de acetona e hidroperóxido de terc.-butilo.

Ejemplos 4 y 5

	Ejemplo 4 (partes en peso)	Ejemplo 5 (partes en peso)
n-BA	62	72,3
S	35,5	23,7
AS	1,5	2
DAAM	1	2
EHTG	1	0,1

15 Los monómeros enumerados son polimerizados en presencia de 0,1 (Ejemplo 4) o bien 0,3 (Ejemplo 5) ppm de semillas de poliestireno y 0,1 (Ejemplo 4) o bien 0,5 (Ejemplo 5) ppm de emulsionante en agua a una temperatura de 85 °C. Como iniciador es usado peroxodisulfato de sodio. Para una mayor estabilización de las partículas de polímero, es añadido un total de 0,35 ppm de base (amoníaco) durante el proceso de polimerización. Para la reducción de los monómeros en la dispersión polimérica, después de la polimerización es usada desodorización química por medio de bisulfito de acetona e hidroperóxido de terc.-butilo. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, es añadida ADDH a la dispersión polimérica.

20

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

	Ejemplo 6 (partes en peso)
n-BA	63
S	35,5
AS	1,5
EHTG	1
DAAM	--

Los monómeros enumerados son polimerizados en presencia de 0,1 pphm de semillas de poliestireno y 0,1 pphm de emulsionante (Disponil® LDBS 20) en agua a una temperatura de 85 °C. Como iniciador es usado peroxodisulfato de sodio. Para una mayor estabilización de las partículas de polímero, es añadido un total de 0,35 pphm de base (amoníaco) durante el proceso de polimerización. Para la reducción de los monómeros en la dispersión polimérica, después de la polimerización es usada desodorización química por medio de bisulfito de acetona e hidroperóxido de terc.-butilo.

Ejemplo 7 (comparativo)

Acronal® A 245 dispersión acuosa de pegamento de adhesión de un copolímero de acrilato

Tabla 1: valores de muestra húmeda de los Ejemplos 1-7

Ejemplo	Composición polimérica [partes en peso]	Emulsionante	Tg (calc.) [°C]	FG [%]	LD [%]	pH
Ejemplo 1	65 MA, 30 nBA, 2 HPA, 1 IS, 2 DAAM; 1,6 ADDH	0,1 % Disponil® LDBS 20	-9	45,2	56	7,9
Ejemplo 2	63 MA, 30 nBA, 2 HPA, 1 IS, 4 DAAM; 3,2 ADDH	0,1 % Disponil® LDBS 20	-8	45,2	57	7,3
Ejemplo 3 comparativo	63 MA, 34 nBA, 2 HPA, 1 IS,	0,25 % Disponil® FES 27	-14	51,5	71	6,8
Ejemplo 4	62 nBA, 35,5 S, 1,5 AS, 1 DAAM; 0,5 ADDH; 1 EHTG	0,1 % Disponil® LDBS 20	-5	45	34	6,9
Ejemplo 5	72 nBA, 24 S, 2 AS, 2 DAAM; 1 ADDH; 0,1 EHTG	0,5 % Disponil® LDBS 20	-16	46	50	6,0
Ejemplo 5 ^a	72 nBA, 24 S, 2 AS, 2 DAAM; 1 ADDH; 0,1 EHTG	2 % Disponil® LDBS 20	-16	47	50	6,0
Ejemplo 6 comparativo	63 nBA, 35,5 S, 1,5 AS; 1 EHTG	0,1 % Disponil® LDBS 20	-6	45,5	34	7,6
Ejemplo 7	63 nBA, 27 2-EHA, 5 MA, 3 S, 1 AS, 0,7 DAAM; 0,3 ADDH	1,4 % Lumiten® I-SC / 1 % Disponil® FES77	-45	52	75	7,5

Ensayos técnicos de aplicación

Sustratos, películas de laminación:

Película de poliéster, 12 µm de espesor, tratamiento corona previo, tensión superficial > 38 mN/m; película de PE de 60 µm de espesor, tratamiento corona previo, tensión superficial > 38 mN/m.

Aplicación de adhesivo:

Directamente sobre el lado de la película base con tratamiento corona previo, con un peso de aplicación de 2,5-3,0 g/m² en seco.

Loop Tack:

El adhesivo es aplicado en un espesor de 20 µm (en seco) sobre una película de poliéster de 12 µm de espesor y es secado durante 3 min a 90°C. Se corta una tira de 25 mm de ancho y 200 mm de largo de la película de poliéster revestida y se forma un bucle. Este lazo es sujeto en las mordazas de una máquina de ensayos de tracción con el adhesivo hacia fuera en ambos extremos. Se traslada el bucle a una velocidad de 300 mm/min sobre una superficie de acero inoxidable pulido de tal manera que resulta un área de contacto de 40 x 25 mm.

Posteriormente, se retira el bucle de la superficie de acero a una velocidad de 300 mm/min, determinándose así la pegajosidad del bucle como fuerza máxima en N/25 mm (a temperatura ambiente; 20°C).

Resistencia dinámica a la exfoliación a 23°C:

La película base se fija en la mesa de revestimiento del laboratorio con la cara pretratada hacia arriba y es aplicado el adhesivo a ser probado directamente sobre la película con una escobilla de caucho. Se deja secar el adhesivo durante 2 minutos con un soplador de aire caliente y luego es aplicada la película de laminación con un rodillo de mano y es presionada en la estación de laminación de rollos a 70° C, con una velocidad de rollo de 5 m/minuto y una presión de laminación de 0,65 Mpa. La laminación se corta en tiras de 15 mm de ancho con una plantilla de corte y se somete a varios ciclos de almacenamiento. Después del almacenamiento, la tira de laminado se separa en la máquina de prueba de tracción y se registra la fuerza necesaria para esto. La prueba se realiza en una máquina de ensayos de tracción

en un ángulo de 90 grados con una velocidad de arrastre de 100 mm/min. Se corta la tira de prueba en un lado, uno de los extremos ahora sueltos es sujeto en la mordaza superior, el otro en la mordaza inferior de la máquina de pruebas de tracción y se inicia la prueba. Se indica el valor medio de la fuerza de 3 mediciones individuales en N/15 mm.

Las muestras pueden ser analizadas bajo diferentes condiciones de almacenamiento:

- 5 1. inmediatamente después del laminado (< 3min)
2. al cabo de 24 h (a 23°C / 50 % humedad relativa)
3. al cabo de 24 h (a 23°C / 50 % humedad relativa) + 7d a 50°C en prueba de Ketchup

Resistencia dinámica a la exfoliación a 90°C:

10 La película base se fija en la mesa de revestimiento del laboratorio con la cara pretratada hacia arriba y es aplicado el adhesivo a ser probado directamente sobre la película con una escobilla de caucho. Se deja secar el adhesivo durante 2 minutos con un soplador de aire caliente y luego la película de laminación se coloca en un rollo de mano y se presiona en la estación de laminación de rollos a 70° C, a una velocidad de rollo de 5 m/minuto y una presión de laminación de 0,65 MPa. Luego se corta la laminación en tiras de 15 mm de ancho usando la plantilla de corte y se almacena al menos 24 horas a 23°C / 50 % de humedad relativa. Después del almacenamiento, la tira de laminado

15 se separa en la máquina de ensayos de tracción en una cámara climática a una temperatura de 90°C y se aplica la fuerza necesaria para hacerlo. La prueba es realizada en una máquina de ensayos de tracción en una cámara climática a una velocidad de arrastre de 100 mm/min. La tira de prueba se abre, por un lado, uno de los extremos sueltos es sujeto en la mordaza superior, el otro en la mordaza inferior de la máquina de pruebas de tracción. La medición comienza después de un tiempo de espera de 1 minuto para acondicionar la tira reactiva. Evaluación: se indica el

20 valor medio de la fuerza de 3 mediciones individuales en N/15 milímetros.

Evaluación del patrón de rotura:

A = la capa de adhesivo permanece completa sobre la lámina base (rotura de adhesión)

K = separación en la capa de adhesivo sin desprendimiento de un material (rotura de cohesión)

MB = rotura parcial o total de una película

Tabla 2: valores de adherencia de las dispersiones de adhesivo

Ej.	Adición de 6 % sólido sobre Basonat® LR 9056 firme	Resistencia a la exfoliación tras < 3 min a 23°C [N/15 mm]/ patrón de rotura	Resistencia a la exfoliación tras 24 h a 23°C [N/15 mm]/ patrón de rotura	Resistencia a la exfoliación tras 24 h a 23°C + 7 d a 50°C en Ketchup [N/15 mm] / patrón de rotura	Resistencia a la exfoliación a 90°C [N/15 mm] / patrón de rotura
1	no	2,2 A	4,0 MB	1,4 A	1,4 A
2	no	1,8 A	3,5 MB	1,8 A	1,1 A
3	no	0,5 A	0,7 A	0,1 K	0,4 K
3	sí	1,9 A	3,2 MB	1,9 A	0,6 K
4	no	2,6 A	4,4 MB	1,6 A	0,7 K
5	no	2,8 A	4,2 MB	3,4 A	0,5 K
5a	no	1,3	4,0 MB	3.2 A	0,5 K
6	no	1,0 A	1,2 A	0,1 K	0,1 K
6	sí	2,5 A	4,1 MB	1,7 A	0,7 K
7	no	1,1 A	2,3 K	1,1 K	0,4 K

25

Esta tabla muestra que los ejemplos de la invención pueden ser usados de forma adecuada como adhesivo monocomponente en la laminación de películas compuestas, especialmente cuando se requiere una alta resistencia al calor y a los productos químicos migratorios.

30 La cantidad de emulsionante preferente de < 1 pphm resulta en una fuerza inmediata particularmente alta de los laminados producidos con las dispersiones de acuerdo a la invención (ejemplo 5 vs. ejemplo 5a).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un adhesivo de laminación monocomponente para la laminación de películas compuestas, estando presente el adhesivo de laminación en forma de una dispersión polimérica acuosa y conteniendo la dispersión polimérica acuosa partículas de polímero dispersas en agua, que puede ser preparado mediante la polimerización en emulsión por radicales de monómeros que comprenden
- 5 a) al menos un 60 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C20, alquilmacrilatos C1 a C20, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos C, vinilaromáticos con hasta 20 átomos C, vinilhalogenuros, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros y
- 10 b) al menos un 0,1 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero con al menos un grupo ácido, y
- c) de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente con al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos ceto y grupos aldehído;
- 15 usándose la polimerización de emulsiones en menos de 1 parte en peso del emulsionante sobre 100 partes en peso de monómeros;
- en donde la dispersión polimérica acuosa contiene al menos un compuesto A que presenta al menos dos grupos funcionales que pueden realizar una reacción de enlace cruzado con los grupos ceto o con los grupos aldehído;
- 20 donde la relación molar de los grupos reactivos con grupos ceto o con grupos aldehído del compuesto A respecto de los grupos ceto y los grupos aldehído del monómero c) es de 1:10 a 2:1;
- en donde en la laminación de películas compuestas al menos dos películas están tan firmemente unidas entre sí con el adhesivo de laminación que la resistencia a la exfoliación a 23 °C es de 2,5 N / 15 mm o mayor, o que las películas unidas entre sí solo pueden separarse destruyendo al menos una de las películas.
- 25 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el adhesivo de laminación presenta una pegajosidad menor de 1,7 N / 25 mm, medido como Loop Tack en un espesor de aplicación de 20 µm, aplicado sobre una película de poliéster de 12 µm, medido sobre acero a temperatura ambiente (20 °C) con una velocidad de desprendimiento de 300 mm/min.
- 30 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** las partículas de polímero son obtenidas de monómeros que comprenden
- a) del 60 al 99,8 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C20, alquilmacrilatos C1 a C20, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos C, vinilaromáticos con hasta 20 átomos C, vinilhalogenuros, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros y
- 35 b) del 0,1 al 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero con al menos un grupo ácido, y
- c) del 0,1 al 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente con al menos un grupo funcional, seleccionado de grupos ceto y grupos aldehído;
- 40 d) del 0 al 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros distintos a los monómeros a) hasta c).
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los monómeros d) son seleccionados del grupo que consiste en, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, o feniloxietilglicolmono(met)acrilato, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amino, nitrilos de ácidos carboxílicos C3-C8 monoinsaturados alfa-beta-etilénicamente, monómeros bifuncionales que además de un enlace doble insaturado etilénicamente presentan al menos un grupo glicidilo, un grupo oxazolino, un grupo ureido o un grupo análogo a ureido y monómeros reticulantes que presentan más de un grupo polimerizable por radicales.
- 45 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los monómeros a) son seleccionados de alquilacrilatos C1 a C8, alquilmacrilatos C1 a C8 y estireno, porque los monómeros b) son seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico y porque los monómeros d) son seleccionados de hidroxialquil(met)acrilatos con 1 a 10 átomos C en el grupo alquilo.
- 50

- 5 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los monómeros c) son seleccionados del grupo que consiste en acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20 átomos C en el resto alquilo, formilrestireno, alquiléster del ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o grupos aldehído o con un grupo aldehído y un grupo ceto en el resto alquilo, N-oxoalquil(met)acrilamidas, acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)-acrilato y diacetonaacrilamida.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto A es seleccionado del grupo que consiste en compuestos con grupos hidrazida, hidroxilamina, oxímetro o grupos amino.
- 10 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el compuesto A es una dihidrazida de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos C, y porque el monómero c) es seleccionado de acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetonaacrilamida.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el compuesto A es una dihidrazida del ácido adipínico y porque el monómero c) es una diacetonaacrilamida.
- 15 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** las partículas de polímero son preparadas a partir de monómeros que comprende:
- a) del 90 al 99,4 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en alquilacrilatos C1 a C8, alquilmetacrilatos C1 a C8 y estireno y mezclas de estos monómeros y
- b) del 0,5 al 3 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, y
- 20 c) del 0,1 al 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de al menos un compuesto insaturado etilénicamente con al menos un grupo ceto seleccionado del grupo que consiste en acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetonaacrilamida;
- d) del 0 al 5 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros distintos de los monómeros a) hasta c), seleccionados del grupo formado por acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida, mono(meta)acrilato de feniloxietilglicol, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amino, nitrilos alfa, beta monoetilénicamente insaturadas de ácidos carboxílicos C3-C8, monómeros bifuncionales que, además de un doble enlace insaturado de etileno, tienen al menos un grupo glicídilo, un grupo oxazolina, un grupo ureido o un grupo análogo a ureido, y los monómeros de reticulación que tienen más de un grupo libre polimerizable por radicales,
- 25 y en donde el compuesto A es una hidrazida de ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.
- 30 11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la relación molar de los grupos reactivos del compuesto A con grupos ceto o con grupos aldehído respecto de los grupos ceto y grupos aldehído del monómero c) es de 1:1,3 a 1,3:1.
- 35 12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el material de las películas a ser pegadas es seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno orientado, polipropileno no estirado, poliamida, polietilenterftalato, poliacetato, celofán, películas metalizadas o películas metálicas.
- 40 13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de -40 °C a +15 °C, preferentemente de -10 a +10 °C, medida por la calorimetría diferencial de barrido como temperatura de punto medio de acuerdo con la norma ASTM D 3418-08 con una tasa de calentamiento de 20 °C/min en la evaluación de la segunda curva de calentamiento.
14. Procedimiento de elaboración de películas compuestas en el que son adheridas entre sí al menos dos películas mediante el uso de un adhesivo de laminación monocomponente, no autoadhesivo, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 45 15. Uso de las películas compuestas que pueden ser obtenidas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14 anteriores, para el embalaje de alimentos.
16. Película compuesta que presenta una primera película y al menos una segunda película que están adheridas entre sí mediante el uso del adhesivo de laminación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13.