

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 446**

51 Int. Cl.:

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/10 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13186958 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2719532**

54 Título: **Uso de una dispersión de adhesivos para la laminación de películas**

30 Prioridad:

12.10.2012 EP 12188413

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

23.09.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DIMMER, JÖRG-ALEXANDER;
PIETSCH, INES;
HECKHOFF, LARS y
HARRER, HEINRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 446 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 una dispersión de adhesivos para la laminación de películas

La invención se refiere al uso de una dispersión de adhesivos para la laminación de películas de alto brillo, conteniendo la dispersión de adhesivos al menos un polímero hidrodispersable que se ha formado mediante copolimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene (a) determinados monómeros principales, (b) (met)acrilatos de hidroxialquilo C1 a C20, (c) monómeros polimerizables de forma radicalaria etilénicamente insaturados con al menos un grupo glicidilo y (d) monómeros de ácidos adicionales. La invención se refiere también a un procedimiento para laminar películas, a los laminados producidos con el mismo, así como a las dispersiones de adhesivos adecuadas para su uso en el procedimiento.

Existe una gran necesidad de adhesivos con costes económicos para la laminación de películas, especialmente para la laminación de películas de alto brillo con buenas propiedades de aplicación técnica, por ejemplo para envases flexibles de alimentos o para productos impresos recubiertos con películas de alto brillo. Se han usado sistemas de adhesivos a base de disolventes orgánicos, pero para reducir emisiones de disolventes orgánicos son preferentes sistemas de adhesivos basados en agua. A este respecto, se trata generalmente de dispersiones acuosas poliméricas. Tienen una gran importancia dispersiones poliméricas de ésteres de acrilato, también conocidas como látex de acrilato. Adhesivos basados en ésteres de acrilato se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/23656, WO 00/50480, EP 0 622 434 A1, EP 900651 A, DE 10 2005 022 166 A1 y EP 1 171 539.

Una problemática en el uso de dispersiones poliméricas acuosas para su aplicación en la laminación de películas consiste en que, por una parte, el peso molecular o la longitud de cadena de los polímeros deberían ser lo más elevados posible para garantizar la cohesión elevada necesaria de las películas de adhesivos obtenidas a partir de la dispersión polimérica tras el recubrimiento y el secado. Por otra parte, un peso molecular elevado tiene como consecuencia una viscosidad elevada de la dispersión polimérica, lo que perjudica la capacidad de recubrimiento. A menudo los polímeros dispersados presentan, por lo tanto, grupos reticulables, con los que se produce otro aumento del peso molecular mediante reacciones de reticulación después de la aplicación a un sustrato, lo que a su vez puede producir un aumento de la cohesión. Son conocidos sistemas a base de látex de acrilato con una combinación de monómeros ceto tales como, por ejemplo, DAAM (diacetona-acrilamida) con dihidrazidas, por ejemplo ADDH (adipina-dihidrazida); véase, por ejemplo, el documento EP 0 148 386. La desventaja de estos sistemas es que contienen una etapa de proceso adicional para añadir ADDH. Si pudiera suprimirse esta etapa sin reducir la calidad, se podría ahorrar tiempo de producción y costes de producción.

Otra problemática consiste en la laminación de películas de alto brillo. En la laminación de películas de alto brillo se laminan a menudo productos de impresión con una película polimérica transparente, estampándose o ranurándose los laminados obtenidos. Es importante una resistencia del ranurado lo más elevada posible, es decir, que en la región del ranurado o el estampado la adhesión con la película polimérica sea lo más estable posible. Para ello, generalmente, es necesaria una cohesión lo más elevada posible (adherencia interna) del adhesivo. Por otra parte, es deseable una saturación de color lo más elevada posible de la imagen de impresión de los productos de impresión. Para ello, generalmente, es necesaria una conformabilidad termoplástica elevada del adhesivo, mediante la que el adhesivo pueda encerrar bien la pintura de impresión. La cohesión elevada deseada para una buena resistencia del ranurado perjudica, no obstante, la conformabilidad termoplástica.

Por lo tanto, existe el objetivo de proporcionar un adhesivo con el que se cumplan simultáneamente lo más satisfactoriamente posible las exigencias al parecer contrapuestas de una resistencia del ranurado elevada, por una parte, y una saturación del color elevada de la imagen de impresión, por la otra. El objetivo consiste también en proporcionar sistemas de adhesivos alternativos para la laminación de películas con los que pueda evitarse la adición posterior de un reticulante, para ahorrar tiempo y costes en el proceso, que se pueda procesar y aplicar lo mejor posible, que sea lo más sencillo y económico posible de fabricar y de manipular y que presente las mejores propiedades adhesivas posibles en su uso en laminación.

Se ha hallado que el objetivo se puede lograr mediante el uso de las dispersiones de adhesivos que se explican con más detalle más adelante. Un objeto de la invención es el uso de una dispersión de adhesivos para la laminación de películas de alto brillo, dispersión de adhesivos que contiene al menos un polímero dispersado en agua que se forma mediante copolimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene

(a) al menos el 40 % en peso, preferentemente del 50 al 98,4 % en peso de al menos un monomero principal, seleccionado de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, (met)acrilamidas o mezclas de estos monómeros;

(b) al menos el 1 % en peso, preferentemente del 2 al 20 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C1 a C20,

(c) al menos el 0,6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de al menos un monómero polimerizable de forma radicalaria etilénicamente insaturado con al menos un grupo glicidilo,

(d) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido.

5 La dispersión de adhesivos que se usa según la invención contiene como componente esencial un polímero que se produce mediante polimerización en emulsión; por lo tanto, el polímero dispersado es un polímero polimerizado en emulsión.

En adelante, se usa el término (met)acrilato y términos similares como forma de escritura abreviada para "acrilato o metacrilato".

10 El polímero se produce a partir de un primer tipo de monómero (a). El tipo de monómero (a) está presente en al menos el 40 % en peso, preferentemente en al menos el 50 % en peso, de modo particularmente preferente en al menos el 60 % en peso y preferentemente en hasta el 98,4 % en peso o en hasta el 96,5 % en peso, por ejemplo del 50 al 98,4 o del 60 al 98,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados para la producción del polímero. Los monómeros (a) se selecciona de de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, (met)acrilamidas o mezclas de estos monómeros.

20 Monómeros (a) son, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con un resto alquilo C₁-C₁₀, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Especialmente son adecuadas también mezclas de los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos del ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se consideran viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acilonitrilo y metacilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Como viniléteres se pueden mencionar, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Son preferentes viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos se pueden mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Son (met)acrilamidas, por ejemplo acrilamida y metacrilamida.

En una forma de realización se usa una mezcla de monómeros que contiene

30 (a1) al menos el 40 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % de al menos un monómero blando que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea de 0 °C o inferior, preferentemente de -20 °C o inferior y

35 (a2) al menos el 1 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % de al menos un monómero duro que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C o al menos de 20 °C, preferentemente de al menos 50 °C.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, calorimetría de barrido diferencial (por ejemplo, norma ASTM 3418/82, denominada "temperatura del punto medio").

40 Los monómeros (a1) se seleccionan preferentemente de acrilatos de alquilo C₄ a C₁₀, especialmente acrilatos de alquilo C₄ a C₈, preferentemente de acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros.

Los monómeros (a2) se seleccionan preferentemente de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ distintos de los monómeros (a1) y compuestos vinilaromáticos, preferentemente de metacrilato de metilo, estireno y sus mezclas.

45 El polímero se produce a partir de un segundo tipo de monómero (b). El tipo de monómero (b) está presente en al menos el 1 % en peso, preferentemente del 2 al 20 % en peso o del 2 al 15 % en peso o del 2 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados en la producción del polímero. El tipo de monómero (b) es al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C₁ a C₂₀. Los monómeros (b) adecuados se seleccionan, por ejemplo, de (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y sus mezclas. Son preferentes el (met)acrilato de hidroxietilo y el (met)acrilato de hidroxipropilo.

50 El polímero se produce a partir otro tipo de monómero (c). El tipo de monómero (c) está presente en al menos el 0,6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados para la producción del polímero. La relación en peso de monómero (b) con respecto a monómero (c) es preferentemente de 1:20 a 20:1 o de 1:1 a 20:1 o de 2:1 a 10:1.

El tipo de monómero (c) se selecciona de monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse de forma radicalaria con al menos un grupo glicidilo. Son adecuados, por ejemplo, monoepóxidos monoetilénicamente

insaturados, por ejemplo, éster de ácido glicidilcinámico, crotonato de glicidilo, itaconato de glicidilo, éster de glicidilnorbornenilo, glicidilnorborneniléter y similares. Monómeros (c) preferentes con grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo ((met)acrilato de 2,3-epoxipropilo). Es particularmente preferente el metacrilato de glicidilo (GMA).

5 El polímero se produce a partir otro tipo de monómero (d). El tipo de monómero (d) puede estar presente del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,2 al 4 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros usados para la producción del polímero. Los monómeros (d) son uno o varios monómeros de ácidos. Los monómeros de ácidos son monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse de forma radicalaria que presentan al menos un grupo ácido. Los monómeros de ácidos son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácidos vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferentemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de los mismos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Son preferentes ácido acrílico y ácido metacrílico y sus mezclas, siendo particularmente preferente el ácido acrílico.

Un polímero preferente está construido, por ejemplo, como sigue a partir de:

(a1) del 50 al 80 % en peso de al menos un monómero blando, seleccionado del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros,

(a2) del 5 al 30 % en peso de al menos un monómero duro seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y sus mezclas,

(b) del 2 al 20 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C1 a C10,

(c) del 1 al 5 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y

(d) del 0 al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

La temperatura de transición vítrea del polímero es preferentemente inferior o igual a 15 °C, por ejemplo se encuentra en el intervalo de -29 °C a +15 °C, especialmente de -25 °C a +10 °C. Mediante una variación selectiva del tipo y la cantidad de los monómeros es posible según la invención para el experto preparar composiciones poliméricas acuosas cuyos polímeros presenten una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante procedimientos conocidos tales como calorimetría de barrido diferencial (por ejemplo, norma ASTM 3418/82, denominada "temperatura del punto medio").

Es posible una orientación mediante la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) tiene validez para un cálculo de la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos con una buena aproximación que:

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

en la que x^1, x^2, \dots, x^n significan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de, en cada caso, polímeros construidos solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de Tg para los homopolímeros de la mayor parte de los monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, Volumen 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros las constituyen, por ejemplo, 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, Nueva York 1989. Para el acrilato de etilo se usa en valor de -13 °C.

La producción del polímero puede realizarse mediante polimerización en emulsión, por lo que se trata de un polímero polimerizado en emulsión, polimerizando los monómeros etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse de forma radicalaria mencionados anteriormente mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales en agua. Para ayudar a la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, se pueden usar los coloides de protección y/o emulsionantes usados habitualmente como dispersantes.

Se encuentra una descripción detallada de coloides de protección en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se consideran sustancias tensioactivas tanto aniónicas, como catiónicas y también como no iónicas cuyo peso molecular promedio en número es habitualmente inferior a 2000 g/mol o preferentemente inferior a 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio en número de los coloides de protección es superior a 2000 g/mol,

preferentemente de 2000 a 100.000 g/mol, especialmente de 5000 a 50.000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos C_8 a C_{18} etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y triálquil C_4 a C_{12} -fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y de amonio de alquil C_8 a C_{12} -sulfatos, sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquil C_{12} a C_{18} -sulfónicos y sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquilaril C_9 a C_{18} -sulfónicos. Los emulsionantes con actividad catiónica son, por ejemplo, compuestos con al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo C_8 - C_{22} . En caso de usar emulsionantes y/o coloides de protección como coadyuvantes para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de los mismos son, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso, con respecto a los monómeros. Denominaciones comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 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. Las sustancias tensioactivas se usan habitualmente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a los monómeros que se van a polimerizar.

En la polimerización en emulsión se usan habitualmente iniciadores hidrosolubles para la polimerización radicalaria de los monómeros. Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados los denominados sistemas de iniciadores de reducción-oxidación (rédox). Los sistemas de iniciadores rédox están constituidos por al menos un reductor generalmente inorgánico y un oxidante inorgánico y orgánico. Los componentes de oxidación son, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona o reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores rédox pueden usarse usando conjuntamente compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede estar presente en varios grados de valencia. Sistemas de iniciadores rédox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/bisulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetanosulfinato de Na. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se usan principalmente en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración inferior mediante la cantidad de agua que puede reemplazarse en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración es del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, de modo particularmente preferente del 1,0 al 10 % en peso, con respecto a la solución. La cantidad de iniciadores es en general del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que se van a polimerizar. También pueden usarse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización pueden usarse también reguladores de la polimerización, de forma abreviada reguladores. Los reguladores producen una reacción de rotura de cadena y reducen, con ello, el peso molar del polímero. Los reguladores, a este respecto, se unen al polímero, en general en los extremos de la cadena. La cantidad de reguladores puede ser especialmente de 0,05 a 4 partes en peso, de modo particularmente preferente de 0,05 a 0,8 partes en peso y de modo muy particularmente preferente de 0,1 a 0,6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que se van a polimerizar. Reguladores adecuados son, especialmente, compuestos con un grupo mercapto tales como terc-butilmercaptano, éster etílico del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano. Los reguladores son en general compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, especialmente inferior a 1000 g/mol.

La polimerización en emulsión se realiza generalmente a de 30 a 130, preferentemente de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar constituido solo por agua o también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferentemente se usa solo agua.

La alimentación de monómeros puede realizarse como un proceso en lotes, en continuo o en etapas. El procedimiento de alimentación puede llevarse a cabo en un modo de funcionamiento en etapas o en gradiente. Es preferente el procedimiento de alimentación en el que se dispone previamente una parte de la preparación de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y, a continuación, se alimenta el resto de la preparación de polimerización, habitualmente mediante varias alimentaciones separadas espacialmente, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, en continuo, en etapas o superponiendo un gradiente de concentración con mantenimiento de la polimerización a la zona de polimerización. En la polimerización también puede disponerse previamente, por ejemplo, para ajustar mejor el tamaño de partícula, una semilla polimérica.

El modo en que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización radicalaria en emulsión acuosa al recipiente de polimerización es conocido por el experto con conocimientos medios. Puede disponerse previamente tanto en el recipiente de reacción totalmente como también usarse según su consumo en el transcurso de la polimerización radicalaria en emulsión acuosa en continuo o en etapas. En particular esto depende de la naturaleza

química del sistema de iniciadores, como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone previamente una parte y el resto se añade según el consumo de la zona de polimerización. En caso de usar un regulador del peso molecular, también puede disponerse previamente el regulador en parte, alimentándose total o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

- 5 Para un rendimiento espacio/tiempo del reactor elevado son adecuadas dispersiones con un contenido en sólidos lo más elevado posible. Para poder lograr un contenido en sólidos > 60 % en peso, se debería ajustar un tamaño de partícula bi- o polimodal, ya que si no la viscosidad es demasiado alta y la dispersión no puede manipularse más. La producción de una nueva generación de partículas puede realizarse mediante la adición de semillas (documento EP 81 083), mediante la adición de cantidades de emulsionante en exceso o mediante la adición de miniemulsiones.
- 10 Otra ventaja que acompaña a una viscosidad reducida para un contenido de sólidos alto es la mejora del comportamiento de recubrimiento para contenidos de sólidos altos. La producción de una nueva generación o nuevas generaciones de partículas puede realizarse en puntos temporales discretos. Depende de la distribución del tamaño de partícula deseada para una baja viscosidad.

- 15 Los monómeros se añaden preferentemente al menos parcialmente durante la polimerización en continuo. Pueden disponerse previamente en parte monómeros también en el recipiente de polimerización antes del comienzo de la polimerización. Preferentemente se dispone previamente como máximo el 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, de modo particularmente preferente como máximo el 20 % en peso,

- de modo muy particularmente preferente como máximo el 10 % en peso de los monómeros en el recipiente de polimerización. Los monómeros restantes, es decir, preferentemente al menos el 70 % en peso, de modo particularmente preferente al menos el 80 % en peso, de modo muy particularmente preferente al menos el 90 % en peso se añaden en continuo durante la polimerización. En una forma de realización particular no se dispone previamente ningún monómero, es decir, la cantidad total de los monómeros se alimenta durante la polimerización. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor en el procedimiento de alimentación anterior, desde un lado o desde abajo a través del suelo del reactor.
- 20

- 25 En una forma de realización de la invención la producción del polímero se realiza en una etapa.

- Para eliminar los monómeros residuales también puede añadirse iniciador adicional después de finalizar la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir, después de la reacción de todos los monómeros (desodorización química). En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas de los polímeros, generalmente con contenidos de sólidos del 15 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso. El polímero producido de este modo se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.
- 30

- La distribución de tamaños de las partículas en dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En caso de una distribución de tamaño de partícula monomodal el tamaño de partícula promedio de las partículas dispersadas en dispersión acuosa es preferentemente inferior a 500 nm, especialmente inferior a 400 nm. De modo particularmente preferente, el tamaño de partícula promedio se encuentra entre 200 y 350 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende en el presente documento un valor de d_{50} de la distribución del tamaño de partícula, es decir el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor de d_{50} . La distribución del tamaño de partícula puede determinarse de un modo conocido con la ultracentrifugadora analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 – 1039). En la distribución del tamaño de partícula bimodal o multimodal el tamaño de partícula puede ser de hasta 1000 nm. El valor del pH de la dispersión polimérica se ajusta preferente a un pH superior a 4,5, especialmente a un valor del pH de entre 5 y 8.
- 35
- 40

- La dispersión de adhesivos según la invención puede contener aditivos. Los aditivos se seleccionan, por ejemplo, de cargas, colorantes, coadyuvantes de nivelación, espesantes, preferentemente espesantes asociativos, desespumantes, plastificantes, pigmentos, humectantes, agentes de protección UV y adhesivos. Para una buena humectación de superficies las dispersiones de adhesivos pueden contener especialmente coadyuvantes de la humectación, por ejemplo, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alquilfenol, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/-propilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad es, en general, de 0,05 a 5 partes en peso, especialmente de 0,1 a 3 partes en peso sobre 100 partes en peso de polímero (sólido).
- 45

- Las dispersiones de adhesivos se usan según la invención para la laminación de películas. La laminación de películas es la adhesión de películas, preferentemente películas poliméricas a sustratos de gran superficie para generar laminados. Un uso preferente es la laminación de películas de alto brillo. En la laminación de películas de alto brillo se adhiere una película polimérica, preferentemente una película polimérica transparente a papel, cartulina o cartón.
- 50

- En una forma de realización preferente, la dispersión de adhesivos se usa para laminar una película polimérica transparente sobre un sustrato, siendo el sustrato papel, cartulina o cartón, realizándose la laminación con presión y calentamiento. El sustrato está preferentemente coloreado y/o impreso.
- 55

La presente invención se refiere, por lo tanto, también a un procedimiento de laminación de películas en el que se usa la dispersión de adhesivos descrita anteriormente. A este respecto, las dispersiones poliméricas acuosas se

usan como tales o después de confección con coadyuvantes habituales. Coadyuvantes habituales son, por ejemplo, humectantes, espesantes, otros coloides de protección, estabilizantes de protección contra la luz, biocidas, desespumantes, etc. El procedimiento para laminar películas, especialmente para laminar películas de alto brillo presenta las medidas siguientes:

- 5 (i) Proporcionar un primer sustrato seleccionado de películas poliméricas, preferentemente de películas polimérica transparentes,
- (ii) Proporcionar un segundo sustrato seleccionado de papel, cartulina y cartón, estando el segundo sustrato preferentemente impreso,
- 10 (iii) Aplicar la dispersión de adhesivos descrita en detalle anteriormente a al menos una superficie del primer y/o el segundo sustrato con una etapa de secado posterior y
- (iv) Laminar la película polimérica sobre el segundo sustrato.

La laminación se realiza generalmente con presión y calentamiento.

En el procedimiento según la invención para laminar películas se aplica la dispersión polimérica según la invención o una preparación confeccionada correspondientemente al sustrato de gran superficie que se desea adherir, preferentemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², de modo particularmente preferente de 1 a 10 g/m², por ejemplo mediante aplicación con rasqueta, con brocha, etc. Se pueden usar procedimientos de recubrimiento habituales, por ejemplo aplicación con rodillos, aplicación con rodillos en contrarrotación, aplicación con rodillos de grabado, aplicación con rodillos de grabado en contrarrotación, aplicación con cepillo, aplicación con paleta, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con cepillo de aire, recubrimiento por menisco, recubrimiento por cortina o recubrimiento por inmersión. Después de un tiempo corto de eliminación por aireación del agua de dispersión (preferentemente después de 1 a 60 segundos) puede laminarse después el sustrato recubierto con un segundo sustrato, pudiendo ser la temperatura, por ejemplo, de 20 a 200 °C, preferentemente de 30 a 100 °C y la presión, por ejemplo, de 100 a 3000 kN/m², preferentemente de 300 a 2000 kN/m².

Preferentemente, la dispersión de adhesivos según la invención se usa como agente de un componente, es decir, sin reticulantes adicionales, especialmente sin reticulantes de isocianato. No obstante puede usarse también la dispersión polimérica según la invención como un adhesivo de dos componentes, en el que se añade un componente de reticulación adicional, tal como, por ejemplo, un isocianato emulsionable en agua.

Preferentemente, la dispersión de adhesivos no contiene ningún componente reticulante, especialmente ningún fotoiniciador, ningún compuesto de silano, ninguna dihidrazida, especialmente ninguna DAAM/ADDH y/o ningún compuesto con grupos ureido o sustituyentes análogos al ureido.

Una forma de realización de la invención es un laminación de película de alto brillo, fabricada usando una de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención descritas anteriormente, seleccionándose el material de una película polimérica transparente de polipropileno orientado (OPP), polipropileno sin orientar (CPP), polietileno (PE), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato y celofán y seleccionándose el material del segundo sustrato de papel, cartulina y cartón. En una forma de realización de la invención el segundo sustrato está coloreado o impreso en el lado en el que se recubre con la dispersión polimérica según la invención. El espesor de la película polimérica puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 μm, preferentemente de 5 a 40 μm.

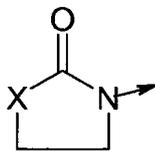
En una forma de realización preferente la película polimérica presenta grupos hidrófilos en la superficie que se pone en contacto con la dispersión adhesiva. Grupos hidrófilos sin, por ejemplo, grupos que contienen oxígeno, por ejemplo grupos OH o grupos ácido. Los grupos hidrófilos se generan preferentemente mediante tratamiento de corona para potenciar el efecto adhesivo. El tratamiento de corona u otros tratamientos de superficie se llevan a cabo en la medida en que sean necesarios para lograr una humectabilidad suficiente con la composición de recubrimiento. Habitualmente es suficiente un tratamiento de corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado y minuto para estos fines. Como alternativa o adicionalmente también pueden usarse opcionalmente además capas de imprimación o capas intermedias entre el sustrato y el recubrimiento adhesivo. También pueden presentar los laminados de película de alto brillo otras capas funcionales adicionales, por ejemplo capas de barrera, capas de impresión capas de pintura o de barniz o capas de protección. Las capas funcionales pueden encontrarse, a este respecto, exteriormente, es decir, sobre el lado del sustrato opuesto al lado recubierto con adhesivo, o interiormente, entre el sustrato y la capa de adhesivo. Preferentemente se usa como película polimérica una película de OPP sometida al tratamiento de corona.

Un objeto de la invención es también un laminado que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Un objeto de la invención es también una dispersión de adhesivos para la laminación de películas, especialmente para la laminación de películas de alto brillo, que presenta las características descritas anteriormente, a excepción de una dispersión de adhesivos que contiene al menos un polímero P1 dispersable en agua, que se forma mediante polimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros, que contiene

(a) al menos el 40 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C4 a C20, que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior,

(b) al menos el 0,05 % en peso de un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



5 en la que X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,

(c) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido,

y en la que la mezcla de monómeros contiene al menos el 0,05 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y/o la dispersión de adhesivos contiene al menos otro polímero P2 distinto del polímero P1, que presenta grupos glicidilo,

10 refiriéndose los datos de cantidades de monómero en cada caso a la suma de todos los monómeros.

Ventajas particulares del uso según la invención del procedimiento de fabricación según la invención y de los productos según la invención son especialmente:

- resistencia del ranurado elevada de los laminados de película ranurados obtenidos según la invención
- resistencia del estampado elevada de los laminados de película estampados obtenidos según la invención
- 15 - resistencia elevada al pelado.

Ejemplos

Materiales de partida:

nBA acrilato de n-butilo

MMA metacrilato de metilo

20 AS ácido acrílico

HEMA metacrilato de 2-hidroxietilo

S estireno

GMA metacrilato de glicidilo ((met)acrilato de 2,3-epoxipropilo)

EHA acrilato de 2-etilhexilo

25 Ejemplo 1: Preparación de las dispersiones poliméricas:

Las dispersiones poliméricas se prepararon por medio de polimerización en emulsión en modo semicontinuo. A este respecto se controlaron los tamaños de partícula por medio de semillas de estireno en el recipiente del reactor: Las cantidades de las composiciones se resumen en la tabla 1. Las dispersiones poliméricas se ajustaron con una suspensión acuosa al 10 % de Ca(OH)₂ o con una solución acuosa al 25 % de Na(OH) a un valor del pH de entre 5,5 y 8,5.

30 De forma análoga al ejemplo 1 se prepararon las dispersiones de adhesivos no según la invención C1 a C5, así como las dispersiones de adhesivos según la invención E1 a E10 mediante polimerización en emulsión a partir de las composiciones de monómeros proporcionadas en la tabla 1. En los ejemplos también puede intercambiarse nBa por EHA.

35

Tabla 1: Composiciones de monómeros para la preparación de dispersiones de adhesivos C1 a C5 y E1 a E10,
Datos de cantidades en partes en peso

Ejemplo	nBA	MMA	S	AS	HEMA)	GMA	semilla	Neut. ¹⁾
C1	76,20	21,80	-	2	0	0	0,1	Ca(OH) ₂
C2	74,20	17,80	-	0	6	0	0,1	Ca(OH) ₂
C3	74,20	17,80	-	0	6	0	0,1	NaOH
C4	76,20	21,80	-	0	0	2	0,1	Ca(OH) ₂
C5	76,20?	21,80	-	0	0	2	0,1	NaOH
E1	74,20	-	17,80	0	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
E2	74,20	17,80	-	0	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
E3	73,20	17,80	-	1	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
E4	73,20	-	17,80	1	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
E5	73,20	17,80	-	2	4	3	0,1	Na(OH)
E6	71,20	0	17,80	2	8	1	0,1	Na(OH)
E7	72,20	17,80	-	2	6	2	0,1	NaOH
E8	72,20	-	17,80	2	6	2	0,1	NaOH
E9	72,20	17,80	-	2	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
E10	72,20	-	17,80	2	6	2	0,1	Ca(OH) ₂
¹⁾ Agente de neutralización								

Pruebas de uso técnico:

- 5 Se llevaron a cabo laminaciones de película de alto brillo con película de polipropileno (OPP, sometido a tratamiento de corona) sobre papel.

Determinación de la resistencia del ranurado y del estampado:

- 10 Una película de OPP (40 µm) se recubre en el lado sometido a tratamiento de corona (peso de aplicación: 6-8 g/m² en seco). El adhesivo se seca durante 2 minutos con un soplado de aire frío y después la cartulina impresa se prensa en la estación de laminación por rodillo a 70 °C con una velocidad de rodillo de 5 m/minuto y una presión de laminación de 650 kPa sobre la película recubierta. La laminación producida de este modo se almacena antes del ranurado y el estampado al menos 24 horas a temperatura ambiente.

Ranurado:

- 15 Para la prueba los laminados se ranuran en una prensa de palanca con dispositivo de ranurado una vez desde arriba (lado de la película), se les da la vuelta (lado de la cartulina) y se ranuran a aproximadamente 3 cm de distancia de la primera ranura, de nuevo se les da la vuelta (lado de la película) y se ranuran transversalmente a la primera ranura, de nuevo se les da la vuelta (lado de la cartulina) y se ranuran a aproximadamente 3 cm de distancia de la tercera ranura de forma paralela a la misma. Las ranuras se evalúan después de un periodo de almacenamiento preseleccionado con respecto al desprendimiento de la película laminada de la cartulina. Los puntos críticos son los bordes agudos alrededor de una ranura, así como los puntos de cruce de las ranuras salientes y ahuecados.

- 20 Estampado:

Para la prueba los laminados se estampan en un carro de rodillos con rodillos de estampado en el lado de la película. Los estampados se evalúan después de un periodo de almacenamiento preseleccionado con respecto al desprendimiento de la película laminada de la cartulina.

Valoración:

- 1 La ranura o el estampado están totalmente en orden
 - 2 La ranura o el estampado están ligeramente abiertos en algunos sitios
 - 3 La ranura o el estampado están claramente abiertos en algunos sitios
 - 4 La ranura o el estampado están totalmente abiertos
- 5

Determinación de la resistencia al pelado:

El laminado (véase anteriormente) se corta en tiras de 15 mm de anchura y se almacena 7 días en condiciones climáticas normales (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire). Después del almacenamiento, las tiras de laminado se desprenden a 23 °C con un ángulo de 180° con una velocidad de 300 m/min, con lo que se determina una fuerza de pelado en N/15 mm.

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de ensayo de resistencia del ranurado y del estampado, valores de pelado

Ejemplo	Ranurado 1d	Estampado 1d	Ranurado 7d	Estampado 7d	Valor de pelado [N/15 mm]
C1	2	1	3	1	3,7
C2	1	3	1	4	2,7
C3	1	3	1	3	2,8
C4	1	3	1	4	1,8
C5	1	3	1	4	2,4
E1	1	1	1	1	4,0
E2	1	1	1	1	3,1
E3	1	1	1	2	3,6
E4	1	1	1	1	3,8
E5	1	1	1	1	3,0
E6	1	1	1	1	3,2
E7	1	1	1	1	3,8
E8	1	1	1	1	4,3
E9	1	1	1	1	4,3
E10	1	1	1	1	4,3

Los resultados muestran que el uso de una combinación de monómeros de HEMA y GMA tiene como consecuencia una resistencia del ranurado y del estampado muy buena de los laminados.

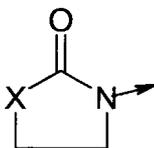
Ventajas particulares del uso según la invención del procedimiento de fabricación según la invención y de los productos según la invención son especialmente:

- resistencia del ranurado elevada de los laminados de película ranurados obtenidos según la invención
- resistencia del estampado elevada de los laminados de película estampados obtenidos según la invención
- resistencia elevada al pelado.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión de adhesivos para la laminación de películas de alto brillo, dispersión de adhesivos que contiene al menos un polímero dispersado en agua que se forma mediante copolimérisación en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene
- 5 (a) al menos el 40 % en peso, preferentemente del 50 al 98,4 % en peso de al menos un monómero principal, seleccionado de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, (met)acrilamidas o mezclas de estos monómeros;
- 10 (b) al menos el 1 % en peso, preferentemente del 2 al 20 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C1 a C20,
- (c) al menos el 0,6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso de al menos un monómero polimerizable de forma radicalaria etilénicamente insaturado con al menos un grupo glicidilo,
- 15 (d) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido.
2. Uso según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** como monómeros (a) se usa una mezcla de monómeros que contiene
- (a1) al menos el 40 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % de al menos un monómero blando que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea de 0 °C o inferior, preferentemente de -20 °C o inferior y
- 20 (a2) al menos el 1 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % de al menos un monómero duro que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C o 20 °C o superior, preferentemente de 50 °C o superior.
3. Uso según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** los monómeros (a1) se seleccionan de acrilatos de alquilo C4-C10, preferentemente de acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros, y los monómeros (a2) se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1-C10 distintos de los monómeros (a1) y compuestos vinilaromáticos, preferentemente de metacrilato de metilo, estireno y sus mezclas.
- 25 4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (b) se selecciona de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y sus mezclas.
- 30 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (c) es (met)acrilato de glicidilo.
6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea del polímero es inferior a 15 °C.
- 35 7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación en peso de monómero (b) con respecto a monómero (c) es de 1:20 a 20: 1, preferentemente de 2:1 a 10:1.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (d) se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 40 9. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero se puede obtener mediante polimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros que contiene
- (a1) del 50 al 80 % en peso de al menos un monómero blando seleccionado del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros,
- 45 (a2) del 5 al 30 % en peso de al menos un monómero duro seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y sus mezclas,
- (b) del 2 al 20 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo C1 a C10,
- (c) del 0,6 al 5 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y
- (d) del 0 al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas.

10. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión de adhesivos contienen aditivos seleccionados de cargas, colorantes, coadyuvantes de nivelación, espesantes, desespumantes, plastificantes, pigmentos, humectantes, protectores UV y agentes de adherencia.
- 5 11. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la producción del polímero se realiza en una etapa.
12. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, laminándose un primer sustrato con un segundo sustrato, siendo el primer sustrato una película polimérica transparente y el segundo sustrato papel, cartulina o cartón, realizándose la laminación a presión y con calentamiento.
13. Procedimiento de laminación de películas de alto brillo que presenta las etapas siguientes:
- 10 (i) Proporcionar un primer sustrato seleccionado de películas poliméricas, preferentemente de películas polimérica transparentes,
- (ii) Proporcionar un segundo sustrato seleccionado de papel, cartulina y cartón, estando el segundo sustrato preferentemente impreso,
- 15 (iii) Aplicar una dispersión de adhesivos que presenta las características correspondientes a la dispersión de adhesivos de las reivindicaciones de uso anteriores a al menos una superficie del primer y/o del segundo sustrato con una etapa de secado posterior y
- (iv) Laminar la película polimérica sobre el segundo sustrato.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos una de las películas poliméricas presenta grupos hidrófilos en la superficie que se pone en contacto con la dispersión de adhesivos, preferentemente producidos mediante tratamiento de corona.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación anteriores, caracterizado porque la película poliméricas es una película oPP sometida a tratamiento de corona.
16. Laminado que puede obtenerse mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores.
- 25 17. Dispersión de adhesivos para la laminación de películas de alto brillo que presenta las características correspondientes a la dispersión de adhesivos de las reivindicaciones de uso anteriores, a excepción de una dispersión de adhesivos que contiene al menos un polímero P1 dispersable en agua, que se forma mediante polimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros, que contiene
- 30 (a) al menos el 40 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C4 a C20, que, cuando se polimeriza como homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior,
- (b) al menos el 0,05 % en peso de un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



en la que X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,

- (c) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido,
- 35 y en la que la mezcla de monómeros contiene al menos el 0,05 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y/o la dispersión de adhesivos contiene al menos otro polímero P2 distinto del polímero P1 que presenta grupos glicidilo,
- refiriéndose los datos de cantidades de monómeros en cada caso a la suma de todos los monómeros.