

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 976**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2017 E 17153877 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3202795**

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

30 Prioridad:

08.02.2016 EP 16154660

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

17.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HECKHOFF, LARS;
PIETSCH, INES y
DIMMER, JOERG-ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 693 976 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 adhesivo para la laminación de películas brillantes

- La invención se refiere al uso de una dispersión adhesiva para la laminación de películas brillantes, en la que la dispersión de adhesivo contiene por lo menos un polímero disperso en agua, el cual está formado por copolimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que contiene determinadas cantidades de 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, alquil C₁ a C₂ (met)acrilato, de modo opcional determinados otros monómeros, monómeros con por lo menos un grupo ácido y monómeros con por lo menos un grupo ceto o aldehído; en el que la dispersión acuosa de polímero contiene por lo menos un compuesto A que exhibe por lo menos dos grupos funcionales, que pueden llegar a una reacción de reticulación con los grupos ceto o aldehído.
- 5 Existe una gran demanda por adhesivos convenientes en coste, para la laminación de películas brillantes con buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo para la fabricación de objetos impresos recubiertos con películas brillantes. Se usaron sistemas de adhesivo a base de solventes orgánicos, pero para la reducción de emisiones de solventes orgánicos se prefieren sistemas de adhesivos a base de agua. Para ello, por regla general son dispersiones acuosas de polímero. Tienen particular importancia las dispersiones de polímero de éster de acrilato, también conocidas como látex de acrilato. En los documentos WO 03/011993, EP 0900651, EP 2719532 EP1420055, EP0622434 y EP 0941259 se describe el uso de las dispersiones de polímero de éster de acrilato para la laminación de películas brillantes. Los polímeros en los ejemplos de realización tienen un contenido relativamente alto de butilacrilato.
- 10 En la laminación de películas brillantes se laminan frecuentemente objetos impresos con una película transparente de polímero, en la que los laminados obtenidos son gofrados y/o ranurados. Es importante una resistencia del gofrado tan alta como sea posible y una estabilidad del ranurado tan alta como sea posible, es decir que en la zona del ranurado o gofrado, la adhesión con la película de polímero sea tan estable como sea posible. Para ello por regla general es necesaria una cohesión (adherencia interna) tan alta como sea posible del adhesivo. Por otro lado, se desea una fuerza de pelado (adhesión) tan alta como sea posible.
- 15 Un buen ranurado y gofrado pueden ser alcanzados mediante una reticulación del polímero del adhesivo. Se conocen sistemas a base de látex de acrilato, entre otros con una combinación de monómeros ceto como por ejemplo DAAM (diacetonaacrilamida) con dihidrazidas, por ejemplo ADDH (dihidrazida de ácido adípico), Véase por ejemplo el documento WO 03/011993 (en particular Ejemplos 1 a 4) o el documento EP 0900651 (en particular Ejemplo 15). La cohesión elevada deseada para una elevada estabilidad del ranurado perjudica sin embargo frecuentemente la fuerza de pelado, en particular en los látex de acrilato conocidos, que tienen como base butilacrilato como monómero principal.
- 20 Por ello, existió el desafío de poner a disposición un adhesivo, con el cual se satisfagan tan bien como sea posible de manera simultánea los requerimientos aparentemente contrarios de elevada estabilidad del ranurado por un lado y elevada fuerza de pelado por otro lado.
- 25 Se encontró que los objetivos pueden ser logrados mediante el uso de las dispersiones de adhesivo explicadas en detalle a continuación. Es objetivo de la invención el uso de una dispersión de adhesivo, para la laminación de películas brillantes, en la que la dispersión de adhesivo contiene por lo menos un polímero disperso en agua, que se forma mediante copolimerización en emulsión a partir de una mezcla de monómeros, que contiene
- 30 (a) 40 al 70 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de 2-etilhexilacrilato,
- 35 (b) 0 al 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de n-butilacrilato,
- (c) 25 al 55 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un alquil C₁ a C₂ (met)acrilato,
- (d) 0 al 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos otro monómero, elegido de entre el grupo consistente en alquil C₃ a C₂₀ (met)acrilatos diferentes de los monómeros (a) a (b), vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, 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, hidroxialquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos o mezclas de estos monómeros,
- 45 (e) 0,1 al 5 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un monómero con por lo menos un grupo ácido, y
- 50 (f) 0,1 al 5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de por lo menos un compuesto con insaturación etilénica con por lo menos un grupo funcional elegido de entre grupos ceto

y grupos aldehído.

La dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención contiene además un compuesto A, que contiene por lo menos dos grupos funcionales que pueden llegar a una reacción de reticulación con el grupo ceto o aldehído. Para una reticulación óptima se elige preferiblemente la cantidad de estos dos componentes, de modo que una molécula del segundo componente forma con dos funciones ceto o aldehído del primer componente, un compuesto químico que forma puente.

La dispersión de adhesivo usada de acuerdo con la invención contiene como componente esencial un polímero, que es preparado mediante polimerización en emulsión; por ello el polímero disperso es un polimerizado en emulsión.

También es objetivo de la invención un procedimiento para la laminación de películas brillantes, que exhibe las siguientes medidas

(i) preparación de un primer sustrato, elegido de entre películas de polímero, preferiblemente de películas transparentes de polímero,

(ii) preparación de un segundo sustrato, elegido de entre papel, cartón y cartulina, en el que el segundo sustrato preferiblemente está impreso,

(iii) aplicación de una dispersión de adhesivo, que exhibe los rasgos relacionados con la dispersión de adhesivo de las anteriores reivindicaciones de uso, sobre por lo menos una superficie del primero y/o del segundo sustrato, con subsiguiente etapa de secado y

(iv) laminación de la película de polímero sobre el segundo sustrato.

También es objetivo de la invención un laminado, obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

A continuación, ocasionalmente se usa la denominación "(met)acril..." y denominaciones similares como escritura abreviada para "acril... o metacril...". En la denominación alquil C_x-(met)acrilato y denominaciones análogas, x significa el número de los átomos de C de los grupos alquilo.

La temperatura de transición vítrea puede ser determinada mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polimerizado de la dispersión de polímero es la temperatura de transición vítrea obtenida en la evaluación de la segunda curva de calentamiento (rata de calentamiento 20° C/min).

En la laminación de películas brillantes se lamina un primer sustrato con un segundo sustrato, en el que el primer sustrato es una película transparente de polímero y el segundo sustrato es papel, cartón o cartulina, en el que la laminación ocurre preferiblemente bajo presión y calentamiento.

El polímero es preparado a partir de un primer monómero (a), que es 2-etil-hexilacrilato (EHA), el cual se usa en una cantidad de 40 a 70 % en peso preferiblemente 45 a 70 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros.

La mezcla de monómeros para la preparación del polímero contiene sólo poco o no contiene n-butilacrilato, es decir 0 a 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, preferiblemente menos de 10 % en peso, por ejemplo 0 a 8 % en peso o 0 a 4 % en peso, de modo particular preferiblemente no contiene n-butilacrilato.

El polímero es preparado con hasta 5 a 55 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de un tipo (c) de monómero, que es por lo menos un alquil C₁ a C₂ (met)acrilato, por ejemplo metilacrilato, metilmetacrilato o etilacrilato. Se prefieren etilacrilato, metilmetacrilato y sus mezclas. De modo particular preferiblemente es metilmetacrilato como único comonómero (c) o una combinación de metilmetacrilato y etilacrilato.

El producto puede estar compuesto por 0 a 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos otro monómero (d). Los monómeros (c) pueden ser elegidos de entre alquil C₃ a C₂₀ (met)acrilatos diferentes de los monómeros (a) y (b), vinilésteres de ácidos carboxílicos que tienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halógenos de vinilo, viniléteres de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, (met)acrilamidas, hidroxialquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos o mezclas de estos monómeros.

Son monómeros (d) por ejemplo alquilésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C₃-C₁₀, por ejemplo n-hexilacrilato o octilacrilato así como mezclas de estos monómeros. En particular son adecuadas también mezclas

de los alquilesteres de ácido (met) acrílico. Son vinilesteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C por ejemplo vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, viniléster de ácido versático y vinilacetato. Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración viniltolueno, alpha- y para-metilestireno, alpha-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Son ejemplos de nitrilos, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

5 Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres se mencionan por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Preferiblemente se mencionan viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefinicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno. Son (met)acrilamidas por ejemplo acrilamida y metacrilamida. Los hidroxialquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos son elegidos por ejemplo de entre hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato y su mezcla. Se prefieren hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato.

15 El polímero es preparado a partir de otro tipo (e) de monómero. El tipo (e) de monómero puede estar presente en hasta 0,1 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 4 % en peso o de 0,5 a 3 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros usados para la preparación del polímero. Los monómeros (e) son uno o varios monómeros ácidos. Los monómeros ácidos son monómeros con insaturación etilénica, que pueden formar polímeros por radicales libres, que exhiben por lo menos un grupo ácido. Los monómeros ácidos comprenden tanto monómeros que contienen al menos un grupo ácido, como también sus anhídridos y sus sales. Entre los monómeros ácidos se cuentan ácidos mono y dicarboxílicos con una insaturación etilénica alpha, beta, semiésteres de ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica alpha, beta, los anhídridos de los ácidos carboxílicos con una insaturación etilénica alpha, beta mencionados anteriormente así como ácidos sulfónicos con insaturación etilénica, ácidos fosfónicos o dihidrogenofosfatos y sus sales solubles en agua, por ejemplo sus sales de metales alcalinos. Son ejemplos de ello ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil láctico. Como ácidos sulfónicos con insaturación etilénica son adecuados por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, sulfopropilacrilato y sulfopropilmetacrilato. Son monómeros ácidos preferidos ácidos carboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ con una insaturación etilénica alpha, beta, por ejemplo ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido acrilamidoglicólico, ácido acrílico y ácido metacrílico así como sus anhídridos. De modo particular se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico y sus mezclas, de modo particular se prefiere ácido acrílico.

25 30 En la presente invención, la dispersión de polímero contiene grupos ceto o aldehído. Los grupos ceto o aldehído pueden estar unidos al polímero mediante copolimerización de monómeros (f) adecuados. La mezcla de monómeros consiste en hasta por lo menos 0,1 % en peso, o hasta por lo menos 0,2 % en peso, por ejemplo hasta 0,1 a 5 % en peso, o hasta 0,2 a 3 % en peso de monómeros con insaturación etilénica con por lo menos un grupo funcional elegidos de entre grupos ceto y grupos aldehído.

35 40 Los monómeros (f) son elegidos por ejemplo de entre el grupo consistente en acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferiblemente 1 a 10 átomos de C en el radical alquilo, formilestireno, alquilesteres de ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o aldehído, o un grupo aldehído y uno ceto en el radical alquilo, en el que el radical alquilo comprende preferiblemente en total 3 a 10 átomos de C, por ejemplo (met)acriloxialquilpropanales, como se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 722 097. además, son adecuadas también N-oxoalquil(met)acrilamidas como se conocen por ejemplo a partir de los documentos DE-A 2 061 213 o DE-A 2 207 209, por ejemplo aquellas de la fórmula R-C(=O)-R'-NH-C(=O)-CR"=CH₂, en la que R y R" son independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo hidrocarburo (preferiblemente alquilo) con 1 a 10 átomos de C y R' es un grupo hidrocarburo (preferiblemente alquileno) con 2 a 15 átomos de C. De modo particular se prefieren acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y en particular diacetonaacrilamida.

45 50 55 Los polímeros que van a ser usados de acuerdo con la invención contienen además por lo menos un compuesto A con por lo menos 2 grupos funcionales, en particular 2 a 5 grupos funcionales que entran en una reacción de reticulación con los grupos ceto o aldehído. Los compuestos que pueden entrar en una reacción de reticulación con los grupos ceto o aldehído son por ejemplo compuestos con grupos hidrazida, hidroxilamina, oximaéter o amino. Son compuestos adecuados con grupos hidrazida por ejemplo hidrazidas de ácidos policarboxílicos con un peso molar de preferiblemente hasta 500 g/mol. Son compuestos preferidos de hidrazida las dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos con preferiblemente 2 a 10 átomos de C. Se mencionan por ejemplo dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adipico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico y/o dihidrazida de ácido isoftálico. De modo particular se prefieren dihidrazida de ácido adipico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. Como compuestos con grupos amino, son adecuados por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, polietileniminas, polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas, productos de adición de óxido de etileno y óxido de propileno como la "Jeffamine",

ciclohexanodiamina y xililendiamina. El compuesto con los grupos funcionales puede ser añadido a la composición, o a la dispersión del polímero en todo instante. En la dispersión acuosa no ocurre aún ningún reticulación con los grupos ceto o aldehído. Justo por el secado ocurre reticulación sobre el sustrato recubierto.

5 Preferiblemente el compuesto A es una dihidrazida de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de C y monómero (f) elegido de entre acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil-(met)acrilato y diacetonaacrilamida. De modo particular preferiblemente el compuesto A dihidrazida de ácido adípico y monómero (f) diacetonaacrilamida.

10 La cantidad del compuesto con los grupos funcionales es medida preferiblemente de modo que la relación molar de los grupos funcionales reactivos con grupos ceto o aldehído, a los grupos ceto y/o aldehído del polímero, es 1:10 a 2:1, en particular 1:5 a 2:1, de modo particular preferiblemente 1:2 a 2:1 y de modo muy particular preferiblemente 1:1,3 a 1,3:1. En particular se prefieren cantidades equimolares de los grupos funcionales y de los grupos centro y/o aldehído.

Preferiblemente, la mezcla de monómeros no comprende, aparte de los monómeros (f) ningún otro monómero capaz de entrecruzar. Otros monómeros capaces de entrecruzar serían por ejemplo monómeros con fotoiniciador unido, compuestos de silano, epóxidos o compuestos con grupos glicídilo.

15 Un polímero preferido está constituido por ejemplo como sigue:

(a) 40 a 70 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de 2-etilhexilacrilato,

(c) 25 a 55 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de metilmetacrilato o una mezcla de etilacrilato y metilmetacrilato,

20 (e) 0,1 a 5 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un monómero con por lo menos un grupo ácido, elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas y

(f) 0,2 a 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de por lo menos un compuesto con insaturación etilénica con por lo menos un grupo ceto elegido de entre el grupo consistente en acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetonaacrilamida;

en el que el compuesto A es una dihidrazida de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de C.

25 Las cantidades de los monómeros son elegidas preferiblemente de modo que la temperatura de transición vítrea está en el intervalo de -25 °C a -15 °C. Mediante la variación focalizada del tipo y cantidad de los monómeros es posible para el experto preparar composiciones de polímero, cuyos polímeros exhiben una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado.

30 Es posible una orientación por medio de la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para un cálculo de la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos, es válido 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 $x^1, x^2, \dots x^n$ es el fraccionario en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ es la temperatura de transición vítrea del respectivo polimerizado constituido sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolimerizados de la mayoría los monómeros son conocidos y se citan por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; 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 forman otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de homopolimerizados. Para etilacrilato se usa un valor de -13 °C.

40 La fabricación de polímero puede ocurrir mediante polimerización en emulsión, es entonces polimerizado en emulsión, en el que los monómeros con insaturación etilénica, que pueden formar polímeros por radicales libres mencionados anteriormente, forman polímeros mediante polimerización en emulsión en agua, iniciada por radicales libres. Para promover la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, pueden usarse los coloides protectores y/o emulsificantes usados comúnmente como agentes dispersantes.

45 En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420 se encuentra una descripción detallada de coloides protectores adecuados. Como emulsificantes entran en consideración tanto sustancias con actividad superficial aniónicas, catiónicas como también no iónicas, cuyo promedio aritmético de peso molecular está comúnmente por debajo de 2.000 g/mol o preferiblemente por debajo de 1.500 g/mol, mientras el promedio aritmético de peso molecular de

los coloides protectores está por debajo de 2.000 g/mol, por ejemplo de 2.000 a 100.000 g/mol, en particular de 5.000 a 50.000 g/mol. Preferiblemente, como sustancias con actividad superficial se usan emulsificantes aniónicos y no iónicos. Son emulsificantes adecuados por ejemplo alcoholes grasos C₈ a C₃₆ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri-alkuil C₄ a C₁₂ fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo C₈ a C₁₂, sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquil C₁₂- a C₁₈-sulfónicos y sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquil C₉ a C₁₈ arilsulfónicos. Los emulsificantes catiónicos son por ejemplo compuestos con por lo menos un grupo amino o amonio y por lo menos un grupo alquilo C₈-C₂₂. En caso de que se usen emulsificantes y/o coloides protectores como sustancias auxiliares para la dispersión de los monómeros, las cantidades usadas de ellos están por ejemplo en 0,1 a 5 % en peso, referido a los monómeros. Los nombres comerciales de los emulsificantes 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. La sustancia con actividad superficial es usada comúnmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referidas a los monómeros que van a ser polimerizados.

Para la polimerización por radicales de los monómeros, en la polimerización en emulsión se usan comúnmente iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert.-butilhidroperóxido. Son adecuados también los denominados sistemas iniciadores de oxidación-reducción (Red-Ox). Los sistemas iniciadores Red-Ox consisten en por lo menos un agente reductor usualmente inorgánico y un agente oxidante orgánico o inorgánico. 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 los ácidos sulfurosos, como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas de los ácidos disulfurosos como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, como bisulfito de acetona o agentes reductores como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores Red-Ox pueden ser usados usando compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden ocurrir en varios estados de valencia. Los sistemas iniciadores Red-Ox corrientes son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, tert.-butilhidroperóxido/ disulfito de sodio, tert.-butilhidroperóxido/hidroximetanosulfinato de sodio. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados son usados usualmente en forma de soluciones acuosas, en las cuales la concentración inferior está determinada por la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la concentración superior está determinada por la solubilidad en agua del compuesto en cuestión. En general, la concentración está en 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,0 a 10 % en peso, referida a la solución. La cantidad de los iniciadores está en general en 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referida a los monómeros que van a ser polimerizados. En la polimerización en emulsión pueden encontrar uso también varios diferentes iniciadores.

En la polimerización pueden usarse también reguladores de polimerización, brevemente reguladores. Los reguladores provocan una reacción de terminación de cadena y reducen con ello el peso molar del polímero. Al respecto, los reguladores están unidos al polímero, en general en el extremo de la cadena. La cantidad de regulador puede ser en particular 0,05 a 4 partes en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 0,8 partes en peso y de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 0,6 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los monómeros que van a ser polimerizados. Son reguladores adecuados en particular compuestos con un grupo mercapto como tert.-butilmercaptano, etilésteres de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o tert.-dodecilmercaptano. Los reguladores son en general compuestos de bajo peso molecular con un peso molar menor a 2.000, en particular menor a 1.000 g/mol.

La polimerización en emulsión ocurre por regla general a 30 a 130, preferiblemente 50 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir tanto sólo en agua, como también en mezclas de agua y líquidos miscibles en ella como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferiblemente se usa sólo agua.

El suministro de monómero puede ocurrir como proceso en lote, continuamente o en etapas. El procedimiento de afluencia puede ser ejecutado en modo de operar en etapas o gradiente. Preferiblemente se calienta el proceso de afluencia, en el cual se somete una parte de la carga de polimerización a la temperatura de polimerización, se realiza la polimerización y a continuación se alimenta el resto de la carga de polimerización, comúnmente mediante varios suministros espacialmente separados, de los cuales uno o varios contienen los monómeros en forma pura o emulsificada, continuamente, en etapas o por superposición de un diferencial de concentración para preservar la polimerización de la zona de polimerización. En la polimerización puede colocarse previamente también por ejemplo una semilla de polímero, para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

El tipo y forma en el cual el iniciador es añadido al recipiente de polimerización en el curso de la polimerización en

emulsión acuosa por radicales, es conocido por el experto promedio. Puede ser colocado tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también ser introducido continuamente o en etapas, de acuerdo con la necesidad de su uso, en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. Más específicamente, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, y también de la temperatura de polimerización.

5 Preferiblemente se coloca previamente una parte y el resto es alimentado a la zona de polimerización de acuerdo con la necesidad del uso. En caso de usarse un regulador de peso molecular, puede colocarse previamente también el regulador en forma parcial, ser añadido total o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

10 Para un elevado rendimiento de espacio/tiempo del reactor, se prefieren dispersiones con un contenido de sólidos tan alto como sea posible. Para poder alcanzar contenidos de sólidos > 60 % en peso, debería ajustarse un tamaño de partícula bi- o polimodal, puesto que de otro modo la viscosidad es muy alta, y la dispersión ya no puede ser manipulada. La creación de una nueva generación de partículas puede ocurrir por ejemplo mediante adición de semilla (EP 81 083), mediante adición de cantidades en exceso de emulsificantes o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja, que está asociada con la baja viscosidad para elevado contenido de sólidos, es el

15 mejorado comportamiento de recubrimiento, para elevados contenidos de sólidos. La creación de una(s) nueva(s) generación(es) de partículas puede ocurrir en cualquier instante. Ello está determinado por la distribución de tamaño de partículas pretendida para una baja viscosidad.

Los monómeros son añadidos continuamente, preferiblemente por lo menos parcialmente durante la polimerización. Los monómeros pueden ser colocados en el recipiente de polimerización parcialmente también, antes del inicio de la polimerización. Preferiblemente se coloca previamente en el recipiente de polimerización, máximo 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, de modo particular preferiblemente máximo 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente máximo 10 % en peso de los monómeros. El resto de monómeros, es decir preferiblemente por lo menos 70 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 90 % en peso es añadido continuamente durante la

20 polimerización. En una forma de realización particular no se colocan previamente monómeros, es decir la totalidad de los monómeros es agregada durante la polimerización. Los componentes individuales pueden ser añadidos al reactor en el procedimiento de afluencia desde la parte superior, a los lados o la parte inferior a través del piso del reactor.

En una forma de realización de la invención, la fabricación del polímero ocurre en una etapa.

30 Para eliminar los monómeros residuales puede añadirse más iniciador también hacia el final de la verdadera polimerización en emulsión (desodorización química), es decir después de una reacción de todos los monómeros. En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, por regla general con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso. El polímero así fabricado es usado preferiblemente en forma de su dispersión acuosa.

35 La distribución de tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la distribución monomodal de tamaño de partículas, el promedio de tamaño de partículas de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa es preferiblemente inferior a 500 nm, en particular inferior a 400 nm. De modo particular preferiblemente el promedio de tamaño de partícula está entre 200 y 350 nm. Se entiende aquí por promedio de tamaño de partícula al valor d_{50} de la distribución de tamaño de partículas, es decir 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula inferior al valor d_{50} . La distribución de tamaño de partículas puede ser determinada de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1.025 – 1.039). Para distribución de tamaño de partículas bi- o multimodal, el tamaño de partículas puede ser de hasta 1.000 nm. El valor de pH de la dispersión de polímero es ajustado preferiblemente a un pH mayor a 4,5, en particular a un valor de pH entre 5 y 8.

40

45 La dispersión de adhesivo de acuerdo con la invención puede contener aditivos. Los aditivos son elegidos por ejemplo de entre cargas, colorantes, agentes auxiliares de proceso, espesantes, preferiblemente espesantes asociativos, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, humectantes, agentes protectores contra UV y agentes de adherencia. Para una mejor humectación de las superficies, las dispersiones de adhesivo pueden contener en particular auxiliares de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alquifenoles, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilatos de nonilfenol, polioxietileno/-propileno o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad es en general de 0,05 a 5 partes en peso, en particular 0,1 a 3 partes en peso sobre 100 partes en peso de polímero (sólido).

50

Las dispersiones de adhesivo son usadas de acuerdo con la invención para la laminación de películas brillantes. En la laminación de películas brillantes se adhiere una película de polímero, preferiblemente una película transparente de polímero, sobre papel, cartón o cartulina. En una forma preferida de realización, se usa la dispersión de adhesivo para laminar sobre un sustrato una película transparente de polímero, en la que el sustrato

55

es papel, cartón o cartulina, en la que la laminación ocurre bajo presión y calentamiento. El sustrato es preferiblemente coloreado y/o impreso.

Con ello, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la laminación de películas, en el cual se usa la dispersión de adhesivo descrita anteriormente. Para ello, pueden usarse las dispersiones acuosas de polímero como tales o después de confección con agentes auxiliares corrientes. Son agentes auxiliares corrientes por ejemplo humectantes, espesantes, otros coloides protectores, estabilizantes protectores contra la luz, biocidas, antiespumantes, etc. El procedimiento para la laminación de películas brillantes exhibe las siguientes medidas:

(i) Preparación de un primer sustrato, elegido de entre películas de polímero, preferiblemente de entre películas transparentes de polímero,

(ii) preparación de un segundo sustrato, elegido de entre papel, cartón y cartulina, en la que el segundo sustrato es preferiblemente impreso,

(iii) aplicación de la dispersión de adhesivo descrita en detalle anteriormente, sobre por lo menos una superficie del primero y/o del segundo sustrato, con subsiguiente etapa de secado y

(iv) laminación de la película de polímero sobre el segundo sustrato.

La laminación ocurre por regla general bajo presión y calentamiento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la laminación de películas, la dispersión de polímero de acuerdo con la invención o una preparación confeccionada de manera correspondiente es aplicada sobre el sustrato de gran superficie que va a ser adherido, preferiblemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², de modo particular preferiblemente 1 a 10 g/m² por ejemplo mediante aplicación con rasqueta, aplicación con brocha, etc.. Pueden aplicarse procedimientos de recubrimiento corrientes, por ejemplo esparcimiento con rodillos, esparcimiento con rodillos que giran en sentido contrario, esparcimiento con rodillos por huecograbado, esparcimiento por huecograbado con rodillos que giran en sentido contrario, esparcimiento con cepillo, esparcimiento con barra, recubrimiento por aspersión, recubrimiento con cepillo de aire, recubrimiento con menisco, recubrimiento por cortina o recubrimiento por inmersión. Después de un corto tiempo para dejar que se evapore el agua de dispersión (preferiblemente después de 1 a 60 segundos) puede entonces laminarse el sustrato recubierto, con un segundo sustrato en el que la temperatura puede ser por ejemplo de 20 a 200 °C, preferiblemente 30 a 100 °C y la presión por ejemplo 100 a 3.000 kN/m², preferiblemente 300 a 2.000 kN/m².

Preferiblemente la dispersión de adhesivo de acuerdo con la invención es aplicada como agente de un componente, es decir sin agente de reticulación adicional, en particular sin agente de reticulación de isocianato. Sin embargo, la dispersión de polímero de acuerdo con la invención puede ser usada también como adhesivo de dos componentes, en el cual se añade un componente adicional de reticulación, como por ejemplo un isocianato que puede formar en emulsión en agua.

Preferiblemente el laminado de película brillante es fabricado usando una de las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente, en la que el material es una película transparente de polímero elegida de entre polipropileno orientado (OPP), polipropileno no elongado (CPP), polietileno (PE), poliamida (PA), polietilentereftalato (PET), poliacetato y celofán y en la que el material del segundo sustrato es elegido de entre papel, cartón y cartulina. En una forma de realización de la invención, el segundo sustrato es coloreado o impreso sobre el lado que está recubierto con la dispersión de polímero de acuerdo con la invención. El espesor de la película de polímero puede ser por ejemplo de 5 a 100 µm, preferiblemente de 5 a 40 µm.

Preferiblemente la película de polímero exhibe grupos hidrofílicos en la superficie que entra en contacto con la dispersión de adhesivo. Los grupos hidrofílicos son por ejemplo grupos que contienen oxígeno, por ejemplo grupos OH o grupos ácido. Los grupos hidrofílicos son generados preferiblemente mediante tratamiento corona, para el fortalecimiento del efecto de adherencia. El tratamiento corona u otros tratamientos superficiales son ejecutados en la medida en que es necesario para una suficiente capacidad de humectación con la composición de recubrimiento. Comúnmente, para este propósito es suficiente un tratamiento corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado y por minuto. De modo alternativo o adicionalmente, pueden usarse opcionalmente también capas base o capas intermedias, entre el sustrato y la capa de adhesivo. Además, los laminados de película brillante pueden exhibir otras capas adicionales funcionales, por ejemplo capas de barrera, capas de impresión, capas coloreadas o de laca o capas protectoras. Al respecto, las capas funcionales pueden encontrarse afuera, es decir sobre el lado del sustrato separado del lado recubierto con adhesivo o adentro, es decir entre el sustrato y la capa de adhesivo. Preferiblemente como película de polímero se usa una película de OPP con tratamiento corona.

Es objetivo de la invención también un laminado, obtenible mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Son ventajas particulares del uso de acuerdo con la invención, del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención y del producto de acuerdo con la invención, en particular:

- estabilidad de las ranuraciones de ranurados obtenibles de acuerdo con la invención en laminados de películas
- elevada estabilidad de gofrado de gofrados obtenibles de acuerdo con la invención en laminados de películas

5 - elevada fuerza de pelado.

Ejemplos

Materiales de entrada:

EHA 2-etil-hexilacrilato

nBA n-butilacrilato

10 EA etilacrilato

MMA metilmetacrilato

AS ácido acrílico

DAAM diacetonaacrilamida

ADDH dihidrazida de ácido adípico

15 Ejemplos 1 a 4

Tabla 1: composición de monómeros para la fabricación de dispersiones de adhesivo (datos de cantidades en partes en peso)

Monómeros	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparación)	Ejemplo 4 (Comparación)
EHA	65,5	47,5	-	-
nBA	-	-	76	77,2
MMA	32	20,8	20	20,3
EA		29,2		
AS	2	2	2	2
DAAM	0,5	0,5	2	0,5
Tg [°C]	-18,3	-19,4	-20,7	-22,3

20 Se fabricaron dispersiones de polímero a partir de los monómeros listados en las Tablas 1 y 2, por medio de polimerización semicontinua en emulsión. Mediante una solución acuosa de amoníaco al 25%, se ajustó de 5 a 6,5 el valor de pH de las dispersiones de polímero así obtenidas, y a continuación se les añadió a temperatura ambiente una solución acuosa de ADDH al 12 %. La cantidad de ADDH fue elegida de manera que el número calculado de grupos funcionales hidrazida es equivalente al número calculado de los grupos ceto de la DAAM usada.

25 Ejemplos 5 a 8

Tabla 2: composición de monómeros para la fabricación de dispersiones de adhesivo (datos de cantidades en partes en peso)

Monómeros	Ejemplo 5	Ejemplo 6 (Comparación)	Ejemplo 7 (Comparación)	Ejemplo 8 (Comparación)
EHA	56,5	48	39,5	31
nBA	10	20	30	40
MMA	30,5	29	27,5	26

AS	2	2	2	2
DAAM	1	1	1	1
Tg [°C]	-18,1	-18,5	-18,7	-20,3

Pruebas técnicas de aplicación:

Se ejecutaron laminaciones de películas brillantes con películas de polipropileno (oPP, tratamiento corona) sobre papel (brillo Ikono).

5 Determinación del ranurado y gofrado:

Se recubre una película de oPP (40 µm) sobre el lado que tuvo previamente tratamiento corona (peso de aplicación: 6-8 g/m² seco). Se seca el adhesivo por 2 minutos con un ventilador de aire frío y entonces se lamina sobre la lámina recubierta el cartón impreso en la estación de laminado con rodillos a 70° C, con una velocidad de rodillos de 5 m/minuto y una presión de laminación de 650 kPa. El laminado así fabricado es almacenado antes del ranurado y gofrado, por lo menos 24 horas a temperatura ambiente.

10

Ranurado:

Para la prueba se someten a ranuración los laminados en una prensa de palanca con dispositivo de ranurado, una vez desde arriba (lado de la película), se invierte (lado del cartón) y en aproximadamente 3 cm de separación del primer ranurado se le hace ranuración paralela, se invierte nuevamente (lado de la película) y se hace ranuración en sentido transversal al primer ranurado, se invierte nuevamente (lado del cartón) y en aproximadamente 3 cm de separación del tercer ranurado se le hace ranuración paralela. Los ranurados son probados después de tiempos elegidos de almacenamiento, respecto a la separación de la película laminada del cartón. Son puntos críticos los lados afilados en el borde de un ranurado así como los puntos de cruce de los ranurados salientes y deprimidos.

15

Gofrado:

20 Para la prueba se someten a gofrado sobre el lado de la película, los laminados en un molino de cilindros con rodillos de gofrado. Los gofrados son probados después de tiempos de almacenamiento previamente elegidos, respecto a la separación de la película laminada del cartón.

Evaluación:

1 ranurado o gofrado está completamente en orden

25 2 ranurado o gofrado está ligeramente abierto en posiciones individuales

3 ranurado o gofrado está claramente abierto en posiciones individuales

4 ranurado o gofrado está completamente abierto

Determinación de la fuerza de pelado:

30 El laminado (fabricación, ver arriba) es cortado en tiras de 15 mm de ancho y almacenado por 7 días en clima normal (23° C, 50% de humedad relativa). Después del almacenamiento, se halan las tiras de laminado a 23°C en el ángulo de 180° con una velocidad de 300 m/min, con ello se determina la fuerza de pelado en N/15 mm.

En la Tabla 3 se compilan los resultados de la prueba.

Tabla 3: resultados de la prueba de estabilidad del ranurado y gofrado; valores de pelado

Ejemplo	Ranurado 1d	Ranurado 7d	Gofrado 1d	Gofrado 7d	Fuerza de pelado [N/15 mm]
1	1	1	1	1	5,1
2	1	1	1	1	5,3
3 x)	1	1	1,5	1,5	4,0
4 x)	1	1	1,5	1,5	4,4
5	1	1	1,5	1,5	4,9

ES 2 693 976 T3

6 x)	1	1	2	3	4,3
7 x)	1	1	2,5	3	4,1
8 x)	1	1	2,5	3	4,0
x) Comparación					

5 Normalmente, para buenos ranurado y gofrado se requieren elevadas cantidades de DAAM/ADDH, con lo cual normalmente se deteriora la adherencia (valor de pelado). Mediante la combinación de EHA/MMA/DAAM se alcanzan estos mismos buenos ranurado/gofrado también con DAAM/ADDH, y se mantienen las elevadas fuerzas de pelado (mayor a 4,5 N/15mm, preferiblemente mayor a 5 N/15mm).

Con fracción creciente de BA y fracción decreciente de EHA (pero en temperatura de transición vítrea aproximadamente constante) se deteriora la adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión de adhesivo para la laminación de películas brillantes, en el que la dispersión de adhesivo contiene por lo menos un polímero disperso en agua, el cual se forma mediante copolimerización en emulsión de una mezcla de monómeros, que contiene
- 5 (a) 40 al 70 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de 2-etilhexilacrilato,
- (b) 0 al 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de n-butilacrilato,
- (c) 25 al 55 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un alquil C₁ a C₂ (met)acrilato,
- 10 (d) 0 al 10 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos otro monómero elegido de entre el grupo consistente en alquil C₃ a C₂₀ (met)acrilatos diferentes de los monómeros (a) a (b), vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, 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, hidroxialquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos o mezclas de estos monómeros,
- 15 (e) 0,1 al 5 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un monómero con por lo menos un grupo ácido, y
- (f) 0,1 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de por lo menos un compuesto con insaturación etilénica con por lo menos un grupo funcional elegido de entre grupos ceto y grupos aldehído
- 20 en donde la dispersión acuosa de polímero contiene por lo menos un compuesto A que exhibe por lo menos dos grupos funcionales, que con los grupos ceto o los grupos aldehído pueden entrar en una reacción de reticulación.
2. Uso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (c) son elegidos de entre etilacrilato y metilmetacrilato o su mezcla.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero (e) es elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico.
- 25 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los monómeros (f) son elegidos de entre el grupo consistente en acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20 átomos de C en el radical alquilo, formilestireno, alquilésteres de ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o aldehído o con un grupo aldehído y un grupo ceto en el radical alquilo, N-oxoalquil(met)acrilamidas, acetoacetil(met)acrilato,
- 30 acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetonaacrilamida.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto A es elegido de entre el grupo consistente en compuestos con grupos hidrazida, hidroxilamina, oximaéter o amino.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto A es una dihidrazida de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de C, y **porque** el monómero (f) es elegido de entre
- 35 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 dihidrazida de ácido adípico y **porque** el monómero (f) es diacetonaacrilamida.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea del polímero es de -25 a -15 °C, estando la temperatura de transición vítrea determinada mediante ASTM D
- 40 3418-08.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la relación molar de los grupos del compuesto A reactivos con grupos ceto o con grupos aldehído a los grupos ceto y aldehído del monómero (f) es de 1:1,3 a 1,3:1.
10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la mezcla de monómeros no comprende, aparte de los monómeros (f), ningún otro monómero reticulado.
- 45 11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado porque** la mezcla de monómeros no comprende n-butilacrilato (b).

12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero es obtenible mediante polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros, consistente en
- (a) 40 al 70 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de 2-etilhexilacrilato,
- 5 (c) 25 al 55 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de metilmetacrilato o de una mezcla de etilacrilato y metilmetacrilato,
- (e) 0,1 al 5 % en peso, referido a la suma de todos los monómeros, de por lo menos un monómero con por lo menos un grupo ácido, elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla y
- 10 (f) 0,2 al 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de por lo menos un compuesto con insaturación etilénica con por lo menos un grupo ceto, elegido de entre el grupo consistente en acetoacetil(met)acrilato, acetoacetoxietil(met)acrilato y diacetonaacrilamida; y en donde el compuesto A es una dihidrazida de ácido dicarboxílico con 2 a 10 átomos de C.
13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión de adhesivo contiene aditivos, elegidos de entre cargas, colorantes, agentes auxiliares de proceso, espesantes, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, humectantes, agentes protectores contra UV y agentes de adherencia.
- 15 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que un primer sustrato es laminado con un segundo sustrato, en donde el primer sustrato es una película transparente de polímero y el segundo sustrato es papel, cartón o cartulina, en donde la laminación ocurre bajo presión y calentamiento.
- 20 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** la película de polímero en la superficie que entra en contacto con la dispersión de adhesivo exhibe grupos hidrofílicos, preferiblemente generados mediante tratamiento corona.
16. Uso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la película de polímero es una película de oPP con tratamiento corona.
17. Procedimiento para la laminación de películas brillantes, que exhibe las siguientes medidas:
- 25 (i) preparación de un primer sustrato, elegido de entre láminas de polímero, preferiblemente de láminas transparentes de polímero,
- (ii) preparación de un segundo sustrato, elegido de entre papel, cartón y cartulina, en el que el segundo sustrato está preferiblemente impreso,
- 30 (iii) aplicación de una dispersión de adhesivo, que exhibe los rasgos relacionados con la dispersión de adhesivo de las reivindicaciones de uso anteriores, sobre por lo menos una superficie del primero y/o del segundo sustratos con subsiguiente etapa de secado y
- (iv) laminación de la lámina de polímero sobre el segundo sustrato.
18. Laminado, obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones de procedimiento anteriores.