

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 553**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2004** **E 04797696 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 1685164**

54 Título: **Dispersiones poliméricas que contienen sulfosuccinatos**

30 Prioridad:

13.11.2003 DE 10353201

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

29.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIRSCH, STEFAN;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
CENTNER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 575 553 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones poliméricas que contienen sulfosuccinatos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la mejora de las propiedades de aplicación técnica de dispersiones poliméricas acuosas que contienen compuestos iónicos solubles en agua, caracterizado porque al menos el 50 % en moles de los compuestos iónicos solubles en agua se separa de la dispersión polimérica y a continuación se añade al menos una sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado.

Los artículos autoadhesivos, tales como etiquetas o láminas protectoras se usan con frecuencia también en la zona exterior.

Los artículos autoadhesivos están expuestos en la zona exterior a la influencia de la humedad.

10 La acción del agua sobre la película de adhesivo conduce a un enturbiamiento indeseado, que se denomina empañamiento (*water whitening*).

Se sabe que este enturbiamiento puede atribuirse al contenido de compuestos iónicos solubles en agua en la película de adhesivo.

15 Por tanto se recomienda en el documento EP-A-571 069 separar de dispersiones poliméricas estos compuestos iónicos mediante tratamiento con una resina intercambiadora de iones.

Las dispersiones poliméricas obtenidas si bien tienen entonces un comportamiento de empañamiento mejorado, sin embargo tienen por lo demás propiedades de aplicación técnica empeoradas. En particular, éstas tienen una mala capacidad de humectación sobre sustratos habituales tales como láminas de polímero o papeles de silicona y apenas pueden aplicarse y formar una película sobre estos sustratos aún de manera uniforme.

20 El uso de ésteres del ácido sulfosuccínico como emulsionante o agente de humectación se conoce por el documento EP-A-1 006 106. En el documento JP 10-204241 A se describe una composición de resina de cloruro de vinilo, que contiene una combinación de un determinado dialquilsulfosuccinato y una determinada hidrotalcita. En el documento WO 02/10306 se describe una composición de adhesivo sensible a la presión, que contiene una combinación de un polímero en emulsión y una dispersión acuosa de poliuretano. El polímero en emulsión puede contener una mezcla de tensioactivos, que contiene por su parte entre otras cosas dialquilsulfosuccinato de sodio. En el documento JP 25 07-268136 A se describe la preparación de un látex polimérico en presencia de un alquilsulfosuccinato.

El objetivo de la presente invención eran dispersiones poliméricas, que mostraran un comportamiento de empañamiento mejorado, que tuvieran una buena capacidad de humectación sobre los más diversos sustratos y buenas propiedades de aplicación técnica.

30 De acuerdo con esto se encontró el procedimiento definido en la reivindicación 1, las dispersiones poliméricas que pueden obtenerse mediante el procedimiento y definidas de acuerdo con la reivindicación 7 y el uso definido en la reivindicación 8 de las dispersiones poliméricas.

El polímero usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse preferentemente mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros).

35 El polímero está constituido en particular en al menos el 60 % en peso, preferentemente en al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 90 % en peso por los denominados monómeros principales.

40 Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C_1-C_{20} , ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

Pueden mencionarse por ejemplo (met)acrilatos de alquilo con un resto alquilo C_1-C_{10} , tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En particular son adecuadas también mezclas de los (met)acrilatos de alquilo.

45 Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo.

Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

50 Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro vinilideno.

Como éteres vinílicos pueden mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere éter vinílico de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno.

- 5 Como monómeros principales se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈ y compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno y sus mezclas.

Se prefieren muy especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno así como mezclas de estos monómeros.

- 10 Además de los monómeros principales puede contener el polímero otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

Otros monómeros son por ejemplo también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, (met)acrilamida.

- 15 Como otros monómeros se mencionan además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de amino tal como (met)acrilato de 2-aminoetilo.

Como otros monómeros se mencionan también monómeros reticulantes.

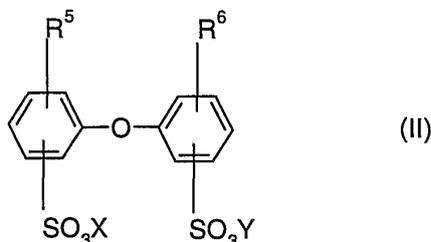
En particular está constituido el polímero en al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % en peso y de manera muy especialmente preferente en al menos el 95 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀.

- 20 La preparación de los polímeros se realiza en una forma de realización preferente mediante polimerización en emulsión, por tanto se trata de un polímero en emulsión.

En la polimerización en emulsión se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos.

- 25 Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como no iónicos. Preferentemente se usan como sustancias tensioactivas concomitantes exclusivamente emulsionantes, cuyo peso molecular se encuentra a diferencia de los coloides protectores habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Lógicamente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deben ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que puede comprobarse en caso dudoso por medio de algunos ensayos previos.
- 30 Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Los emulsionantes concomitantes usuales son por ejemplo alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y tri-alquilfenoles (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de alcoholes etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).
- 35

Otros emulsionantes adecuados son compuestos de fórmula general II



- 40 en la que R⁵ y R⁶ significan hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son al mismo tiempo hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. Preferentemente significan R⁵, R⁶ restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo R⁵ y R⁶ los dos al mismo tiempo hidrógeno. X e Y son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos II en los que X e Y son sodio, R⁵ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R⁶ es hidrógeno o R⁵. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax[®] 2A1 (marcas registradas de Dow Chemical Company).
- 45

Los emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

5 Los nombres comerciales de emulsionantes son por ejemplo Dowfax[®] 2 A1, Emulan[®] NP 50, Dextrol[®] OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan[®] OG, Texapon[®] NSO, Nekaniil[®] 904 S, Lumiten[®] I-RA, Lumiten[®] E 3065, Disponil[®] FES 77, Lutensol[®] AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Para la presente invención se prefieren emulsionantes iónicos o coloides protectores. De manera especialmente preferente se trata de emulsionantes iónicos, en particular sales y ácidos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. En particular pueden usarse también mezclas de emulsionantes iónicos y no iónicos.

10 La sustancia tensioactiva se usa habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo.

15 Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox).

Los sistemas de iniciador Red-Ox están constituidos por al menos un agente reductor en la mayoría de los casos inorgánicos y un agente oxidante inorgánico u orgánico.

En el caso del componente oxidante se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión.

20 En el caso de los componentes reductores se trata por ejemplo de sales de metal alcalino de ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tales como bisulfito de acetona o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse con uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede presentarse en varios estados de valencia.

25 Los sistemas de iniciador Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente reductor, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

30 Los compuestos mencionados se usan en la mayoría de los casos en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración inferior mediante la cantidad de agua que puede remplazarse en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del respectivo compuesto en agua. En general asciende la concentración a del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 % al 10 % en peso, con respecto a la solución.

35 La cantidad de iniciadores asciende en general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

40 En la polimerización pueden usarse agentes reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse, mediante los cuales se reduce la masa molar. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol, tal como terc-butilmercaptano, tioglicolato de etilacrilato, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano.

45 La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 °C a 130 °C, preferentemente de 50 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto sólo por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como proceso discontinuo como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo modo de conducción escalonado o de gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación, en el que se dispone una parte de la mezcla de reacción de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se alimenta el resto de la mezcla de reacción de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones espacialmente separadas, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, de manera continua, discontinua o coincidiendo una caída de la concentración con mantenimiento de la polimerización de la zona de polimerización. Durante la polimerización puede disponerse también una semilla de polímero, por ejemplo para un mejor ajuste del tamaño de partícula.

- El modo en el que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización lo conoce el experto medio. Éste puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también conforme a su consumo puede usarse éste continuamente o por etapas en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y se alimenta el resto conforme al consumo de la zona de polimerización.
- 5 Para la separación de los monómeros residuales se añade iniciador habitualmente también tras la finalización de la verdadera polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de los monómeros de al menos un 95 %.
- Los componentes individuales pueden añadirse al reactor en el caso del procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.
- 10 En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por regla general con contenidos en sólido del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso.
- Las dispersiones poliméricas obtenidas tienen un contenido en compuestos iónicos solubles en agua.
- Los compuestos de este tipo son, por ejemplo, emulsionantes iónicos, partes constituyentes iónicas de sistemas de iniciador u otros productos secundarios iónicos que se producen durante la realización de la polimerización en emulsión.
- 15 Por solubilidad en agua se entiende una solubilidad de al menos 200 g del compuesto iónico en 1 litro de agua (21 °C, 100 kPa).
- La dispersión polimérica puede contener en particular hasta 5 partes en peso de los compuestos iónicos, solubles en agua por 100 partes en peso del polímero dispersado. En general se encuentra el contenido en al menos 03 partes en peso.
- 20 Es habitual un contenido de 0,5 a 4, de manera especialmente preferente de 1 a 3 partes en peso de compuestos iónicos solubles en agua por 100 partes en peso de polímero.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se separa al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 70 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 90 % en moles de los compuestos iónicos solubles en agua de la dispersión polimérica.
- 25 Se conocen procedimientos para separar compuestos iónicos solubles en agua del agua.
- Se tiene en consideración por ejemplo un procedimiento, tal como se describe en el documento EP-A-571 069. Según esto se trata la dispersión polimérica acuosa con una resina intercambiadora de iones. Preferentemente se usa una mezcla de una resina intercambiadora aniónica y de una resina intercambiadora catiónica, para captar los dos tipos de iones.
- 30 Otro procedimiento adecuado es por ejemplo la diálisis. Durante la diálisis se retienen las partículas poliméricas mediante membranas semipermeables, mientras que los compuestos iónicos solubles en agua difunden por la membrana. Mediante alimentación continua de agua se mantiene una caída de la concentración.
- 35 Los aparatos de diálisis pueden obtenerse comercialmente.
- En la diafiltración, que es igualmente adecuada para la separación de los compuestos iónicos, se conduce agua con sobrepresión por la dispersión. Tras el paso por una membrana que es impermeable para las partículas de dispersión, se separa el agua que contiene los compuestos iónicos solubles en agua.
- 40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, tras la separación de los compuestos iónicos solubles en agua se añade una sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado.
- En el caso del ácido dicarboxílico se trata preferentemente de un ácido dicarboxílico con 4 a 8 átomos de C, en particular se trata de ácido succínico (HOOC-CH₂-CH₂-COOH). El ácido dicarboxílico está sulfonado, es decir está sustituido con al menos uno, preferentemente un grupo sulfonato.
- 45 Uno o los dos grupos ácido carboxílico están esterificados con alcanoles, de modo que está presente el éster mono- o dialquílico. Los grupos alquilo contienen preferentemente de 2 a 20, de manera especialmente preferente de 4 a 16, de manera muy especialmente preferente de 4 a 12 átomos de C.
- Se prefieren ésteres dialquílicos.
- Se prefieren especialmente ésteres di-alquílicos C₄-C₁₂, por ejemplo éster di-octílico o éster di-2-etilhexílico.
- Los cationes preferentes de la sal son los cationes alcalinos o el catión amonio. En particular se trata en el caso de a) por tanto de la sal alcalina o sal de amonio de un éster dialquílico del ácido succínico sulfonado.
- 50

Como compuesto especialmente preferente se menciona:

di-(2-etilhexal)-sulfosuccinato de sodio o el correspondiente compuesto de potasio o de amonio.

La sal del éster mono- o dialquílico puede encontrarse por ejemplo como solución en agua.

5 La sal, o la solución de la sal puede añadirse una vez a la dispersión polimérica y puede distribuirse por ejemplo mediante agitación.

La cantidad de la sal asciende preferentemente a de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero dispersado.

10 La cantidad asciende en particular al menos a 0,1 partes en peso, de manera especialmente preferente al menos a 0,3, de manera muy especialmente preferente al menos a 0,5 o al menos a 0,7 partes en peso de sal por 100 partes en peso de polímero. La cantidad es en general no mayor de 5 partes en peso, de manera especialmente preferente no mayor de 3 partes en peso de sal por 100 partes en peso de polímero.

15 Las dispersiones poliméricas así obtenidas son estables en almacenamiento. En caso del uso como agente de revestimiento muestran éstas un comportamiento de empañamiento mejorado. Un enturbiamiento con acción de la humedad ya no se determina o apenas aún, aunque las dispersiones con la sal del ácido mono- o dialquilcarboxílico contienen a su vez un compuesto iónico soluble en agua.

Las dispersiones poliméricas pueden humectarse o formar películas bien sobre sustratos habituales, en particular también sobre láminas de polímero.

En particular son adecuadas las dispersiones poliméricas como adhesivos, preferentemente adhesivos sensibles a la presión.

20 Los adhesivos, preferentemente adhesivos sensibles a la presión, pueden estar constituidos únicamente por el polímero o la dispersión acuosa del polímero.

25 Los adhesivos y adhesivos sensibles a la presión pueden contener otras sustancias de adición, cargas, colorantes, agentes niveladores, espesantes o agentes de pegajosidad (resinas que se hacen pegajosas). Los agentes de pegajosidad son por ejemplo resinas naturales, tales como resinas de colofonio y sus derivados que se producen mediante desproporcionamiento o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Éstos pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones mono- o polivalentes (cationes) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación, pueden ser mono- o polihidroxilados. Ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotiol, pentaeritritol.

30 Además se usan también resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos a base de compuestos de CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, viniltolueno.

35 Como agente de pegajosidad se usan de manera creciente también poliacrilatos, que presentan un bajo peso molar. Preferentemente tienen estos poliacrilatos un peso molecular promediado en peso M_w por debajo de 30.000. Los poliacrilatos están constituidos preferentemente en al menos el 60, en particular al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C_1-C_8 .

Los agentes de pegajosidad preferentes son resinas de colofonio naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonio están constituidas en parte predominante de ácido abiético o derivados de ácido abiético.

40 La cantidad en peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 5 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente a de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

En particular es adecuado el adhesivo o el adhesivo sensible a la presión para la unión de sustratos, caracterizado porque al menos una de las superficies de sustrato que va a unirse es una lámina de polímero transparente.

45 En particular son adecuados los adhesivos o adhesivos sensibles a la presión de acuerdo con la invención para la fabricación de artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas adhesivas, por ejemplo láminas protectoras.

Los artículos autoadhesivos están constituidos en general por un soporte y una capa de adhesivo aplicada en uno o los dos lados, preferentemente en un lado.

50 En el caso del material de soporte puede tratarse por ejemplo de papel, preferentemente de láminas de polímero transparentes de poliolefinas tal como polietileno, polipropileno o PVC, prefiriéndose especialmente PVC, prefiriéndose muy especialmente PVC blando.

Por PVC blando se entiende poli(cloruro de vinilo) que tiene un contenido en plastificante y una temperatura de ablandamiento reducida. Los plastificantes habituales son por ejemplo ftalatos, epóxidos, ésteres de ácido adípico. El contenido de los plastificantes en el PVC blando asciende en general a más del 10 %, en particular a más del 20 % en peso.

- 5 Por tanto son objeto de la presente invención en particular artículos autoadhesivos con láminas de polímero transparentes como material de soporte y una capa de adhesivo que reviste las mismas, compuesta del adhesivo anterior.

Para la fabricación de la capa de adhesivo sobre el material de soporte puede revestirse el material de soporte de manera habitual.

- 10 Los sustratos revestidos obtenidos se usan por ejemplo como artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas.

Los artículos autoadhesivos son adecuados en particular para aplicaciones exteriores.

En particular pueden usarse láminas autoadhesivas impresas en la zona exterior y pueden adherirse por ejemplo sobre vallas publicitarias o vehículos de todo tipo.

- 15 Los artículos autoadhesivos de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades de aplicación técnica, en particular una buena resistencia a la peladura (adhesión) y resistencia al cizallamiento (cohesión).

Un enturbiamiento de la capa de adhesivo mediante acción de la humedad (empañamiento) no puede observarse o apenas puede observarse. La capa de adhesivo tiene por tanto una alta estabilidad frente al agua.

Ejemplos

- 20 Realización del procedimiento

Se sometieron dispersiones poliméricas habituales en el comercio (Acronal® A 220, DS 3556 y DS 3559) a una diafiltración.

Para ello se procedió tal como sigue:

peso inicial: 396,8 g de dispersión (dispersión diluida hasta un contenido en sólidos del 20 % en peso)

- 25 Modo de conducción:

La dispersión se añade a la célula de diafiltración. A 21 °C, con agitación (500 rpm) y con ligera sobrepresión (20 kPa), se conduce H₂O por la dispersión. Por la membrana (0,1 µm, Nuclepore PC-Membrane) se conduce el material eluido en el lado inferior de la célula en un recipiente colector.

- 30 Conductividad del material eluido, inicio: 2150 µS, final: 17 µS (µS = micro-Siemens)
 Tiempo de recorrido: 72 h, cantidad total de material eluido: 7360 g
 Célula de diafiltración: Amicon Rührzelle 8400, empresa Amicon
 Membrana: membrana de filtro tipo tamiz de policarbonato, Nuclepore, 0,1 µm, D.: 76 mm, pedido por la empresa Costar n.º de pedido 111505PC

- 35 Tras la diafiltración se añadió 1 parte en peso de Lumiten I-SC con respecto a 100 partes en peso de polímero. En el caso de Lumiten ISC se trata del éster di-etilhexílico del ácido succínico sulfonado.

Comportamiento de empañamiento

Las dispersiones poliméricas se aplicaron mediante revestimiento en una cantidad de 19 g/m² (sólido) sobre papel de silicona.

- 40 Las muestras diafiltradas sin Lumiten mostraron un mal comportamiento de humectación. Tras la adición de Lumiten, las muestras humedecían bien sobre la superficie que va a revestirse. Las muestras se secaron a 90 °C (3 minutos) para obtener revestimientos de adhesivo homogéneos.

A continuación se transfirió la película de adhesivo sobre una lámina de polietileno de 100 µm y de esto se cortaron tiras de prueba.

- 45 Las tiras de prueba secadas se suspendieron en agua destilada (21 °C). El aspecto de las tiras de prueba se evaluó visualmente en intervalos de tiempo determinados:

nota 0: ningún enturbiamiento
 nota 4: completamente blanco

Tabla 1: empafiamiento

Duración de la inmersión en agua	Acronal A 220	Acronal DS 3556	Acronal DS 3559	Acronal 220, diafiltrado	Acronal A	Acronal DS 3556, diafiltrado	Acronal DS 3559, diafiltrado	Acronal A 220, diafiltrado + 1 % de Lumiten I-SC	Acronal DS 3556, diafiltrado + 1 % de Lumiten I-SC	Acronal DS 3559, diafiltrado + 1 % de Lumiten I-SC
10 s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30 s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60 s	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3 min	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
5 min	2-3	2	0	0	0	0	0	0	0	0
10 min	2-3	2-3	0	0	0	0	0	0	0	0
20 min	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0
30 min	3-4	3-4	0-1	0	0	0	0	0	0	0
40 min	4	4	0-1	0	0	0	0	0	0	0
60 min			1	0	0	0	0	0-1	0-1	0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la mejora de las propiedades de aplicación técnica de dispersiones poliméricas acuosas que contienen compuestos iónicos solubles en agua, **caracterizado porque** al menos el 50 % en moles de los compuestos iónicos solubles en agua se separa de la dispersión polimérica y a continuación se añade al menos una sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado, obteniéndose la dispersión polimérica acuosa mediante polimerización en emulsión, en donde en el caso del polímero dispersado en la dispersión polimérica se trata de un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales, que está constituido en al menos el 60 % en peso por los denominados monómeros principales, seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C o mezclas de estos monómeros, y en donde la sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado se añade en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero dispersado.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos iónicos solubles en agua se trata de emulsionantes iónicos.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** se separa al menos el 90 % en moles de compuestos iónicos solubles en agua.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los compuestos iónicos se separan mediante tratamiento de la dispersión con una resina intercambiadora de iones mediante diafiltración o mediante diálisis.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el caso de la sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado se trata de un éster dialquílico.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el caso de la sal de un éster mono- o dialquílico de un ácido dicarboxílico sulfonado se trata de un éster dialquílico del ácido succínico sulfonado.
7. Dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las dispersiones poliméricas contienen antes de la separación de los compuestos iónicos solubles en agua de 0,5 a 5 partes en peso de compuestos iónicos solubles en agua por 100 partes en peso de polímero y se separa al menos el 90 % en moles de los compuestos iónicos solubles en agua.
8. Uso de la dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 7 como adhesivo.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** al menos uno de los sustratos que van a unirse con el adhesivo es una lámina de polímero transparente.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el adhesivo está aplicado sobre una lámina de polímero transparente como material de soporte.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso de la lámina de polímero transparente se trata de una lámina de PVC, polietileno o polipropileno.
12. Artículos autoadhesivos, que pueden obtenerse con el uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11.
13. Uso de la dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 7 como adhesivo sensible a la presión.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso de la lámina de polímero transparente se trata de una lámina de PVC blando.