

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 878**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 27/22 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2010 PCT/EP2010/061759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011 WO11020769**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2010 E 10744907 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2467419**

54 Título: **Utilización de complejos de polielectrolito como barrera de plastificantes**

30 Prioridad:

20.08.2009 EP 09168235

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

22.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
BREINER, THOMAS;
URBAN, DIETER;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
WEISS, AXEL;
MEYER, AXEL y
ROY, SOUMYAJIT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 655 878 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

Utilización de complejos de polielectrolito como barrera de plastificantes

La presente invención hace referencia a la utilización de complejos de polielectrolito que están formados a partir de un polímero aniónico y de un polímero catiónico, como barrera de plastificantes, así como a sustratos que contienen plastificante y a su producción, donde los sustratos que contienen plastificante están revestidos con al menos una capa que presenta al menos un complejo de polielectrolito.

Para otorgar la flexibilidad deseada a láminas de polímeros o a otros materiales producidos a partir de polímeros orgánicos, dichos materiales con frecuencia contienen así llamados plastificantes. Los plastificantes son sustancias orgánicas inertes determinadas, líquidas o sólidas, con presión de vapor reducida, mayormente de una naturaleza a modo de ésteres, de modo que se presentan sin una reacción química, preferentemente a través de su capacidad de desprendimiento y de hinchamiento, pero eventualmente sin una capacidad de esa clase, donde al interactuar físicamente con sustancias de alto polímero pueden formar con éstas un sistema homogéneo. Los plastificantes otorgan determinadas propiedades físicas esperadas a las estructuras o recubrimientos producidos con los mismos, como por ejemplo una temperatura de congelación reducida, una capacidad de modificación de la forma aumentada, propiedades elásticas aumentadas o una dureza reducida. Los plastificantes pertenecen a los aditivos plásticos. Los mismos son introducidos en un material para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y capacidad de expansión, como por ejemplo en el PVC blando. Plastificantes típicos conocidos son por ejemplo los ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido trimelítico con alcoholes C₆ a C₁₁ (predominantemente) lineales o ésteres del ácido dicarboxílico.

Una propiedad especial de los plastificantes, deseada frecuentemente, la cual se presenta al utilizar materiales plásticos plastificados, consiste en su capacidad de migración, la cual se presenta a través de procesos de difusión, de presión de vapor y de convección, donde dicha propiedad se percibe ante todo en el caso de un contacto del material plástico con otras sustancias líquidas o sólidas. El plastificante penetra en la otra sustancia (mayormente éstas se tratan de otros materiales plásticos de polímeros). El mismo es disuelto, oxidado o se muestra un aspecto de hinchamiento, produciéndose finalmente incluso una adhesión a la superficie del material de contacto. Con la temperatura, la velocidad de migración aumenta rápidamente. En el caso de aplicaciones de adhesión una migración de plastificantes hacia la capa de adhesivo puede conducir a una reducción no deseada de las fuerzas de adherencia, en particular en el caso de temperaturas más elevadas. La migración de plastificantes también cumple una función importante para la seguridad de envases de alimentos. En la solicitud US 2009/0054584 se describen sustratos de PVC y plastificantes líquidos, los cuales están revestidos con una capa de barrera, la cual contiene un ionómero (polímero iónico). En la solicitud US 2007/224414 se describe un revestimiento protector para capas de cubierta de tejados que contienen plastificantes. La capa protectora contiene resinas acrílicas y fluoropolímeros.

En la industria automotriz se utilizan láminas de PVC con una parte de plastificantes de hasta 50 % en peso (en particular ésteres del ácido ftálico), para la laminación técnica de sustratos de ABS (copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno). Los adhesivos utilizados para ello son por ejemplo dispersiones de poliuretano a base de poliéster, las cuales son pulverizadas sobre el sustrato, secadas y para la adhesión propiamente dicha en una prensa son activadas a través de calor. Se considera deseable la utilización de láminas ya revestidas previamente con adhesivo, para simplificar considerablemente el trabajo de laminación. Sin embargo, en el caso del almacenamiento de una lámina de ese tipo puede tener lugar una migración del plastificante desde la lámina de PVC hacia la capa adhesiva, lo cual perjudica en alto grado una adhesión posterior. Se considera por tanto deseable contrarrestar la migración de plastificantes desde un material que contiene plastificantes en su superficie, así como en capas contiguas y materiales. El objeto de la presente invención consiste en contrarrestar la migración de plastificantes desde un material que contiene plastificantes en su superficie, así como en capas contiguas y materiales.

Se ha comprobado que los complejos de polielectrolito poseen una efectividad elevada como barreras de plastificantes. Por lo tanto, es objeto de la invención la utilización de complejos de polielectrolito como barrera de plastificantes para un revestimiento al menos parcial con al menos una capa sobre la superficie de un sustrato que contiene plastificantes. Los complejos de polielectrolito están formados a partir de al menos un polímero aniónico y al menos un polímero catiónico.

El objeto de la invención consiste también en un sustrato que contiene plastificante, cuya superficie está revestida al menos parcialmente con al menos una capa que presenta al menos un complejo de polielectrolito. El revestimiento producido con el complejo de polielectrolito presenta propiedades de barrera de plastificantes.

El término "barrera de plastificantes" significa una resistencia aumentada, con respecto a un sustrato no revestido, de una superficie de sustrato, con respecto a la penetración de plastificantes.

El objeto de la invención consiste también en un procedimiento para producir productos que contienen plastificantes, con barreras de plastificantes, donde

(i) se proporciona un sustrato de material que contiene plastificante, y

(ii) el sustrato, completamente o de forma parcial, es provisto de una o de varias capas que presentan al menos un complejo de polielectrolito, donde el complejo de polielectrolito está formado a partir de al menos un polímero aniónico y de al menos un polímero catiónico.

5 En una forma de ejecución del procedimiento, el revestimiento con el complejo de polielectrolito puede tener lugar con al menos una composición que contiene un complejo de polielectrolito producido previamente. La composición que contiene complejo de polielectrolito, producida previamente, se trata preferentemente de una dispersión acuosa que puede producirse a través de polimerización de emulsión de agua - en - agua.

10 En otra forma de ejecución del procedimiento, el revestimiento con el complejo de polielectrolito puede tener lugar debido a que el complejo de polielectrolito es formado una vez que se encuentra sobre el sustrato. Lo mencionado puede tener lugar de manera que el sustrato es provisto de un primer revestimiento y de un segundo revestimiento que entra en contacto directo con el primer revestimiento, donde uno de los revestimientos contiene al menos un polímero aniónico y el otro revestimiento contiene al menos un polímero catiónico, y el complejo de polielectrolito se forma una vez que se encuentra en el sustrato, a partir de un polímero aniónico y de un polímero catiónico.
15 Dos composiciones de revestimiento pueden aplicarse al mismo tiempo o inmediatamente una detrás de otra en un paso de trabajo, donde una de las composiciones de revestimiento contiene el polímero aniónico y la otra composición de revestimiento contiene el polímero catiónico.

Los polielectrolitos son polímeros iónicos. Los complejos de polielectrolito son los productos de reacción de
20 polímeros iónicos cargados de forma opuesta. Generalmente, los complejos de polielectrolito poseen una composición estequiométrica definida, es decir que la relación estequiométrica de grupos aniónicos y catiónicos en esos complejos se ubica en 1 o es próxima a 1. Los complejos de polielectrolito, sin embargo, también pueden estar cargados mayormente de forma aniónica o mayormente de forma catiónica. De acuerdo con la invención, también junto con complejos de polielectrolito de esa clase puede estar presente un polímero catiónico o un polímero aniónico de forma excedente, es decir, en forma libre, no complejizada.

25 Los polímeros aniónicos son polímeros con grupos aniónicos, en particular polímeros orgánicos con grupos carboxilato, fosfato, sulfonato o sulfato. Pueden emplearse también los ácidos correspondientes, en tanto los mismos sean neutralizados a través de bases contenidas en el medio de reacción o sean transformados en grupos aniónicos a través de grupos básicos del polímero catiónico. Polímeros aniónicos adecuados son por ejemplo aquellos formados por la polimerización mediante radicales de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados, los
30 cuales pueden polimerizarse mediante radicales. Se encuentran comprendidos también los copolímeros a partir de al menos un monómero aniónico y uno o varios monómeros copolimerizables diferentes, no iónicos.

Como monómeros aniónicos etilénicamente insaturados se consideran por ejemplo ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ o C₃
35 a C₅, monoetilénicamente insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinylsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido acrilamido metilpropano sulfónico, ácido vinylfosfónico, ácido itacónico y las sales de metales alcalinos, de metales alcalino térreos o de amonio de los ácidos mencionados. Entre los monómeros aniónicos utilizados de forma preferente figuran el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido 1 - acrilamido - 2- metilpropano sulfónico. Se consideran especialmente preferentes las dispersiones acuosas de polimerizados a base de ácido acrílico. Los monómeros aniónicos pueden polimerizarse solos para formar homopolimerizados o también mezclados entre sí para formar copolimerizados. Como ejemplos pueden
40 mencionarse los homopolimerizados del ácido acrílico, homopolimerizados del ácido metacrílico o copolimerizados a partir del ácido acrílico y del ácido maleico, copolimerizados a partir del ácido acrílico y del ácido metacrílico, así como copolimerizados a partir del ácido metacrílico y ácido maleico.

Sin embargo, la polimerización de los monómeros aniónicos puede realizarse también en presencia de al menos otro
45 monómero etilénicamente insaturado. Los monómeros mencionados pueden ser no iónicos, pero pueden portar una carga catiónica. Ejemplos de comonómeros no iónicos son acrilamida, metacrilamida, alquilacrilamidas N-C₁ a C₃, N-vinilformamida, ésteres del ácido acrílico de alcoholes monovalentes con 1 a 20 átomos de C, como en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, y acrilato de n-butilo, ésteres del ácido metacrílico de alcoholes monovalentes con a 1 a 20 átomos de C, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, así como acetato de vinilo y propionato de vinilo. Monómeros catiónicos adecuados que pueden copolimerizar con los
50 monómeros aniónicos son los etil acrilatos de dialquil amino, etil metacrílatos de dialquilamino, propil acrilatos de dialquil amino, propil metacrílatos de dialquil amino, etil acrilamidas de dialquil amino, etil metil acrilamidas de dialquil amino, propil acrilamidas de dialquil amino, propil metacril amida de dialquil amino, cloruro de amonio de dialil dimetil amonio, vinil imidazol, así como los monómeros neutralizados respectivamente con ácidos y/o los monómeros básicos cuaternizados. Ejemplos individuales de monómeros catiónicos son etil acrilato de dimetil amino, etil
55 metacrilato de dimetil amino, etil acrilato de dietil amino, etil metacrilato de dietil amino, propil acrilato de dimetil amino, propil metacrilato de dimetil amino, propil acrilato de dietil amino y propil metacrilato de dietil amino, etil acrilamida de dimetil amino, etil metacrilamida de dimetil amino, propil acrilamida de dimetil amino, propil

metacrilamida de dietil amino, etil acrilamida de dietil amino y propil acrilamida de dietil amino. Los monómeros básicos pueden estar neutralizados o cuaternizados por completo o también sólo de forma parcial, por ejemplo en 1 hasta 99 %. El medio de cuaternización utilizado preferentemente para los monómeros básicos es el sulfato de dimetilo. Sin embargo, la cuaternización de los monómeros puede realizarse también con sulfato de dietilo o con halogenuros de alquilo, como cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo. Los monómeros catiónicos a lo sumo se utilizan en una cantidad tal, que los polímeros anfóteros que se producen portan un exceso de grupos ácidos en comparación con los grupos amino, así como una carga aniónica excesiva. El exceso de ácido, así como la carga aniónica excesiva en los polímeros anfóteros que se producen asciende por ejemplo por lo menos a 5 % molar, preferentemente al menos a 10 % molar. En la producción de los polímeros aniónicos, los comonómeros se utilizan por ejemplo en cantidades tales, que los polímeros que se producen, durante la dilución con agua y en el caso de valores pH por encima de 7,0 y de una temperatura de 20°C, son solubles en agua y presentan una carga aniónica. Referido a los monómeros utilizados en total durante la polimerización, la cantidad de comonómeros no iónicos y/o catiónicos se ubica por ejemplo entre 0 y 99, preferentemente entre 5 y 75 % en peso, ubicándose por lo general en el rango de 5 a 25 % en peso.

15 Ejemplos de copolímeros preferentes son los copolimerizados de 25 a 99 % en peso de ácido acrílico y de 75 a 1 % en peso de acrilamida. De manera preferente se polimeriza al menos un ácido carboxílico C₃ a C₅ etilénicamente insaturado en ausencia de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Se consideran especialmente preferentes los homopolimerizados del ácido acrílico, los cuales pueden obtenerse a través de la polimerización mediante radicales del ácido acrílico en ausencia de otros monómeros.

20 En una forma de ejecución, el polímero aniónico contiene ácido 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico (AMPS). De manera preferente el ácido acrílico copolimeriza con AMPS. La cantidad de AMPS puede ubicarse por ejemplo entre 0,1 y 20 % molar o entre 0,1 y 15 % molar o entre 0,5 y 10 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros.

De manera adicional, la polimerización puede realizarse en presencia de al menos un reticulador. Se obtienen entonces copolímeros con una masa molar más elevada que en la polimerización de los monómeros aniónicos en ausencia de un reticulador. La incorporación de un reticulador en los polímeros conduce además a una solubilidad reducida de los polímeros en agua. En función de la cantidad de reticuladores incorporados en la polimerización, los polímeros son insolubles en agua, pero pueden hincharse en la misma. Como reticuladores pueden utilizarse todos los compuestos que dispongan de al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula. Ejemplos de reticuladores son trialil amino, trialil éter de pentaeritrito, tetraalil éter de pentaeritrito, bisacrilamida de metileno, N, N- divinil etileno urea, al menos dos alil éteres que contienen grupos alilo o al menos dos vinil éteres que presentan grupos vinilo de alcoholes polivalentes, como por ejemplo sorbitol, 1-2 etanodiol, 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, dietilenglicol y alcoholes bivalentes esterificados completamente con ácido acrílico o ácido metacrílico de azúcares como sacarosa, glucosa, manosa, con 2 a 4 átomos de C, como metacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, dimetilacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilatos o dimetilacrilatos de polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 600, propano triacrilatos de trimetileno etoxilados o propano trimetacrilatos de trimetileno, trimetacrilato de 2, 2- bis(hidroximetil)butanol, triacrilato de pentaeritrito, tetraacrilato de pentaeritrito y cloruro de amonio de trialil metilo. En caso de que durante la producción de las dispersiones de acuerdo con la invención se utilicen reticuladores, entonces las cantidades respectivamente utilizadas de reticuladores se ubican por ejemplo entre 0,0005 y 5,0, preferentemente entre 0,001 y 1,0, referido a los monómeros utilizados en total durante la polimerización. Los reticuladores utilizados de forma preferente son el trialil éter de pentaeritrito, tetraalil éter de pentaeritrito, N,N'- divinil etileno urea, al menos dos alil éteres que contienen dos grupos alilo de azúcares como sacarosa, glucosa o manosa y trialil amina, así como mezclas de los compuestos mencionados.

45 En el caso de que la polimerización de al menos un monómero aniónico se realice en presencia de al menos un reticulador se producen preferentemente copolimerizados reticulados a partir de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, polimerizando ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de trialil éter de pentaeritrito, tetra alil éter de pentaeritrito, N,N'- divinil etileno urea, al menos dos alil éteres que contienen dos grupos alilo de azúcares como sacarosa, glucosa o manosa, o trialil amina, así como mezclas de los compuestos mencionados.

Los polímeros catiónicos utilizados para formar los complejos de polielectrolito preferentemente son solubles en agua, es decir que poseen una solubilidad en agua de al menos 1 g/l a 20°C. Los polímeros catiónicos son polímeros con grupos catiónicos, en particular polímeros orgánicos con grupos amonio cuaternarios. Pueden utilizarse también polímeros con grupos amino primarios, secundarios o terciarios, en tanto los mismos sean protonizados a través de ácidos contenidos en el medio de reacción o a través de grupos ácidos del polímero aniónico, transformándose así en grupos catiónicos. Los grupos amino, así como amonio, del polímero catiónico pueden estar presentes como sustituyentes o como parte de la cadena de polímeros. Éstos también pueden formar parte de un sistema de anillos aromático o no aromático.

Polímeros catiónicos adecuados son por ejemplo los polímeros del grupo de los

- (a) polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio,
- (b) halogenuros de polidialil dimetil amonio,
- (c) polímeros que contienen unidades de vinil amina,
- (d) polímeros que contienen unidades de etilenimina,
- 5 (e) polímeros que contienen unidades de dialquil amino alquil acrilato y/o dialquil amino alquil metacrilato y
- (f) polímeros que contienen unidades de dialquil amino alquil acrilamida y/o de dialquil amino alquil metacrilato.

Ejemplos de polímeros catiónicos son

- 10 (a) homopolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y N- vinilpirrolidona,
- (b) cloruros de polidialil dimetil amonio,
- (c) polivinilaminas,
- (d) polietileniminas
- 15 (e) etilacrilato de polidimetilamino, etil metacrilato de polidimetil amino, copolimerizados de acrilamida y etil acrilato de dimetil amino y copolimerizados de acrilamida y etil metacrilato de dimetil amino, donde los monómeros básicos pueden presentarse también en forma de las sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada, y
- (f) polidimetil amino etil acrilamida, polidimetil amino etil metacrilamida y copolimerizados de acrilamida y dimetil amino etil acrilamida.

20 Los monómeros básicos pueden estar presentes también en forma de las sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada. Las masas molares medias M_w de los polímeros catiónicos ascienden por lo menos a 500. Las mismas se ubican por ejemplo en el rango de 500 a 1 millón, preferentemente de 1 000 a 500 000 o de 2 000 a 100 000.

Preferentemente, como polímeros catiónicos se utilizan

- 25 (a) homopolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolimerizados a partir de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona con una masa molar media M_w de respectivamente 500 a 500 000,
- (b) cloruros de poli dialil dimetil amonio con una masa molar media M_w de 1000 a 500 000,
- (c) polivinilaminas con una masa molar media M_w de 500 a 1 millón y
- (d) polietileniminas con una masa molar media M_w de 500 a 1 millón.

30 Los copolimerizados indicados bajo la referencia (a), a partir de metilsulfonato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona, contienen integrado en la polimerización por ejemplo de 10 a 90 % en peso de N-vinilpirrolidona. En lugar de N-vinilpirrolidona, como comonómero puede utilizarse al menos un compuesto del grupo de los ácidos carboxílicos C_3 a C_5 etilénicamente insaturados, como en particular ácido acrílico o ácido metacrílico o los alcoholes monovalentes que contienen ésteres de los ácidos carboxílicos mencionados con 1 a 18 átomos de C, como metil acrilato, etil acrilato, isopropil acrilato, n-butil acrilato, isobutil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato o n-butilmetacrilato.

35 Como polímeros del grupo (b) se considera preferentemente cloruro de polidialil metil amonio. Además, se consideran adecuados los copolimerizados de cloruro de dialil dimetil amonio y dimetil amino etilacrilato, copolimerizados a partir de cloruro de dialil dimetil amonio y etil metacrilato de dimetil amino, copolimerizados a partir de cloruro de dialil dimetil amonio y etilacrilato de dietil amino, copolimerizados a partir de cloruro de dialil dimetil amonio y propilacrilato de dimetil amino, copolimerizados a partir de cloruro de dialil dimetil amonio y dimetil amino etil acrilamida y copolimerizados a partir de cloruro de dialil dimetil amonio y dimetil amino propil acrilamida.

40 Los copolimerizados de cloruro de dialil dimetil amonio contienen integrado en la polimerización por ejemplo de 1 a 50, mayormente de 2 a 30 % molar de al menos uno de los comonómeros mencionados.

Los polímeros (c) que contienen unidades de vinil amina pueden obtenerse a través de la polimerización de N-vinil formamida, eventualmente en presencia de comonomeros, e hidrólisis de los polímeros de vinil formamida bajo la disociación de grupos formilo, formándose grupos amino. El grado de hidrólisis de los polímeros puede ubicarse por ejemplo entre 1 y 100 %, y se ubica mayormente en el rango de 60 a 100%. Las masas molares medias M_w se ubican hasta en 1 millón. Los polímeros que contienen unidades de vinil amina son comercializados por ejemplo como las marcas Catiofast® de la empresa BASF SE.

Los polímeros que contienen unidades de etilenimina, del grupo (d), como polietileniminas, se consiguen igualmente a través del comercio. Los mismos son comercializados por ejemplo bajo la denominación Polymin® de la empresa BASF SE, por ejemplo Polymin® SK. Los polímeros catiónicos mencionados consisten en polímeros de etilenimina, los cuales son producidos a través de la polimerización de etilenimina en medio acuoso en presencia de cantidades reducidas de ácido o de compuestos formadores de ácido, como hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano o etilcloruro, o consisten en productos de condensación a partir de epíclorhidrina y compuestos que contienen grupos amino, como mono- y poliaminas, por ejemplo dimetilamina, dietilamina, etilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina o amoniaco. Los mismos poseen por ejemplo masas molares M_w de 500 a 1 millón, preferentemente de 1000 a 500 000.

A este grupo de polímeros catiónicos pertenecen también polimerizados por injerto de etilenimina en compuestos que presentan un grupo amino primario o secundario, por ejemplo poliamidoaminas a partir de ácidos dicarboxílicos y poliaminas. Las poliamidoaminas injertadas con etilenimina eventualmente pueden hacerse reaccionar también con reticuladores bifuncionales, por ejemplo con epíclorhidrina o éteres de bis-clorhidrina de polialquilenglicoles.

Como polímeros catiónicos del grupo (e) se consideran polímeros que contienen unidades de dialquil amino alquil acrilato y/o de dialquil amino alquil metacrilato. Los monómeros mencionados, durante la polimerización, pueden hacerse reaccionar en forma de las bases libres, pero preferentemente en forma de las sales, con ácidos minerales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, así como en forma cuaternizada. Como agentes de cuaternización se consideran por ejemplo el sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de cetilo o cloruro de bencilo. A partir de los monómeros mencionados pueden producirse tanto homopolimerizados, como también copolimerizados. Como comonomeros se consideran adecuados por ejemplo la acrilamida, metacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, el acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y mezclas de los monómeros mencionados.

Los polímeros catiónicos del grupo (f) son polimerizados que contienen unidades de dimetil amino etil acrilamida o de dimetil amino etil metacrilamida, los cuales contienen los monómeros básicos preferentemente en forma de las sales con ácidos minerales o en forma cuaternizada. De este modo, pueden tratarse de homopolimerizados y de copolimerizados. Como ejemplos pueden mencionarse homopolímeros de dimetil amino etil acrilamida, la cual está cuaternizada completamente con sulfato de dimetilo o con cloruro de bencilo, homopolímeros de dimetil amino etil metacrilada, la cual está cuaternizada completamente con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo, así como copolimerizados a partir de acrilamida y de dimetil amino etil acrilamida cuaternizada con sulfato de dimetilo.

En la producción de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente los siguientes polímeros catiónicos:

(a) homopolimerizados de metosulfato de vinilimidazolio y/o copolimerizados a partir de metosulfato de vinilimidazolio y N-vinilpirrolidona con una masa molar media M_w de respectivamente 1 000 a 100.000,

(b) cloruros de poli dialil dimetil amonio con una masa molar media M_w de 2000 a 100 000 y/o

(c) polivinil aminas con una masa molar media M_w de 1000 a 500 000. Las polivinil aminas se utilizan preferentemente en forma de las sales con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

Además de aquellos polimerizados que están estructurados sólo a partir de monómeros catiónicos, pueden emplearse también polímeros anfóteros como polímeros catiónicos, con la condición previa de que en conjunto porten una carga catiónica. La carga catiónica excesiva en los polimerizados anfóteros asciende por ejemplo al menos a 5 % molar, preferentemente al menos a 10 % molar, ubicándose mayormente en el rango de 15 a 95 % molar. Ejemplos de polímeros anfóteros con una carga catiónica excesiva son

- copolimerizados a partir de acrilamida, etil acrilato de dimetil amino y ácido acrílico, los cuales contienen integrado en la polimerización al menos 5 % molar más de etil acrilato de dimetil amino que ácido acrílico;

- copolimerizados a partir de metosulfato de vinilimidazolio, N-vinilpirrolidona y ácido acrílico, los cuales contienen integrado en la polimerización al menos 5 % molar más de metosulfato de vinilimidazolio que ácido acrílico;

- copolimerizados hidrolizados a partir de N-vinilformamida y de un ácido carboxílico C₃ a C₅ etilénicamente insaturado, preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, con un contenido al menos 5 % molar más elevado de unidades de vinil amina que unidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados;

5 - copolimerizados a partir de vinil imidazol, acrilamida y ácido acrílico, donde el valor pH se regula de manera que al menos 5 % molar más de vinil imidazol se encuentra cargado catiónicamente, que ácido acrílico que se encuentra incorporado en la polimerización.

10 En una forma de ejecución de la invención se utilizan dispersiones acuosas de complejos de polielectrolito. Los polímeros catiónicos y los polímeros aniónicos con frecuencia tienden a coagular en el agua y a precipitar. Las dispersiones acuosas de complejos de polielectrolito que pueden utilizarse de acuerdo con la invención consisten en sistemas estables, no coagulados, las cuales pueden producirse por ejemplo a través de la así llamada
15 polimerización de emulsión de agua - en - agua. De manera preferente, los complejos de polielectrolito mayormente están cargados de forma aniónica. Las dispersiones acuosas estables de complejos de polielectrolito pueden producirse polimerizando mediante radicales los monómeros aniónicos considerados, eventualmente en presencia de otros monómeros, en medio acuoso, en presencia de polímeros catiónicos. Si los otros monómeros no aniónicos comprenden también monómeros básicos o catiónicos, entonces su cantidad se selecciona de manera que los complejos de polímeros que se producen portan un exceso de carga aniónica (en el caso de un valor de pH 7 y a 20°C). La determinación de la densidad de carga de los polielectrolitos, así como de los complejos de polielectrolito puede tener lugar según D. Horn, Progr. Colloid & Polymer Sci., tomo 65, 251 -264 (1978). De manera preferente,
20 los polímeros básicos se utilizan durante la polimerización en forma de las sales con ácidos minerales o ácidos orgánicos, como ácido fórmico o ácido acético. Las sales mencionadas se forman además de todos modos durante la polimerización, porque la polimerización se realiza con un valor pH < 6,0.

25 En una forma de ejecución de la invención, los monómeros aniónicos se utilizan en una cantidad tal, de manera que el número de los grupos aniónicos de los monómeros aniónicos supera el número de los grupos catiónicos en los polímeros catiónicos en al menos 1 % molar, medido con un pH 7 y 20°C. Un procedimiento de producción adecuado se describe por ejemplo en la solicitud DE 10 2005 007 483.

30 De manera preferente, la cantidad de polímeros catiónicos que se utiliza para producir el complejo de polielectrolito se dimensiona de modo que por mol de los grupos aniónicos del polímero aniónico, así como en los monómeros aniónicos utilizados en total durante la polimerización, se utiliza por ejemplo hasta 150 % molar o hasta 100 % molar, preferentemente de 1 a 99 % molar o de 2 a 50 % molar de grupos catiónicos de al menos un polímero catiónico, medido en el caso de un pH 7 y a 20°C. Los complejos de polielectrolito que se producen con menos de 100 % molar de grupos catiónicos, en el caso de un pH 7 y a 20 °C, están mayormente cargados de forma aniónica.

35 Las dispersiones acuosas preferentes de acuerdo con la invención, de complejos de polielectrolito cargados mayormente de forma aniónica pueden producirse a través de polimerización mediante radicales de monómeros aniónicos etilénicamente insaturados, en medio acuoso, en presencia de al menos un polímero catiónico soluble en agua, donde por mol de los monómeros aniónicos utilizados en total durante la polimerización se utiliza preferentemente de 0,5 a 49 % molar de al menos un polímero catiónico. La polimerización tiene lugar en medio acuoso con un valor pH inferior a 6, por ejemplo en el rango de 0 a 5,9; preferentemente entre 1 y 5, y en particular entre 1,5 y 3. El valor pH considerado resulta mayormente debido a que en la polimerización se utilizan polímeros que contienen grupos ácidos, en forma de los grupos ácidos libres. El valor pH, a través de la adición de una base,
40 como en particular sosa cáustica acuosa o potasa cáustica, puede variar en el rango indicado para una neutralización parcial de los grupos ácidos de los monómeros aniónicos. No obstante, en tanto se parta de sales de metales alcalinos, de metales alcalino térreos o de amonio, de los monómeros aniónicos, se agrega un ácido mineral o un ácido orgánico como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, para regular el valor pH.

45 De manera adicional, la polimerización puede realizarse eventualmente en presencia de al menos un reactivo de transferencia de cadena. Se obtienen por tanto polímeros que poseen una masa molar más reducida que los polímeros producidos sin reactivos de transferencia de cadena. Ejemplos de reactivos de transferencia de cadena son los compuestos orgánicos que contienen azufre en forma unida, como dodecil mercaptano, tioglicol, etil tio etanol, sulfuro de di - n - butilo, sulfuro de di - n - octilo, sulfuro de difenilo, disulfuro de diisopropilo, 2-mercapto etanol, 1, 3- mercapto propanol, 3-mercapto propano-1,2-diol, 1-4, mercapto butanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercapto propiónico, ácido mercapto succínico, ácido tioacético y tiourea, aldehídos, ácidos orgánicos con ácido fórmico, formiato de sodio o formiato de amonio, alcoholes como en particular isopropanol, así como compuestos fosforados, por ejemplo hipofosfito de sodio. En la polimerización puede utilizarse un único reactivo de transferencia de cadena o pueden utilizarse varios reactivos de esa clase. Si se los utiliza en la polimerización, éstos se emplean por ejemplo
50 en una cantidad de 0,01 bis 5,0; preferentemente de 0,2 a 1 % en peso, referido a todos los monómeros. Los reactivos de transferencia de cadena se utilizan en la polimerización preferentemente junto con al menos un reticulador. Variando la cantidad y la proporción de los reactivos de transferencia de cadena y de reticuladores es posible controlar la reología de los polimerizados que se producen. Los reactivos de transferencia de cadena y/o los reticuladores pueden estar presentes en la polimerización por ejemplo en el medio acuoso de polimerización o

pueden ser dosificados juntos o separados de los monómeros, dependiendo del progreso de la polimerización con respecto a la carga de polimerización.

5 Durante la polimerización se utilizan usualmente iniciadores que forman radicales bajo las condiciones de reacción. Iniciadores de polimerización adecuados son por ejemplo los peróxidos, hidroxiperóxidos, peróxido de hidrógeno, sulfato de sodio o de potasio, catalizadores redox y azocompuestos, como 2,2-azobis(N,N- dimetilenisobutiramidina) dihidrocloruro, 2,2-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2-azobis(2-amidinopropano) dihidrocloruro. Los iniciadores se utilizan en las cantidades usuales en la polimerización. Preferentemente se utilizan azoiniciadores como iniciadores de polimerización. Sin embargo, la polimerización puede iniciarse también con la ayuda haces de energía elevada como haces de electrones, o a través de radiación con luz UV.

15 La polimerización para formar los polímeros aniónicos se realiza por ejemplo de forma discontinua, colocando monómeros aniónicos y al menos un compuesto catiónico (por ejemplo el polímero catiónico) en una zona de polimerización, y dosificando de forma continua o discontinua el iniciador de polimerización. No obstante, se considera preferente un procedimiento semicontinuo, en donde se colocan agua e iniciador de polimerización y al menos un monómero aniónico y al menos un polímero catiónico se dosifica de forma continua bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, también el iniciador puede introducirse en la zona de polimerización de forma continua o discontinua, pero separado de la entrada de los monómeros y de la dosificación de polímeros catiónicos. Puede preverse también colocar primero una parte de los monómeros, por ejemplo de 5 a 10 % en peso, junto con una parte correspondiente de al menos un polímero catiónico, en una zona de polimerización, donde la polimerización se inicia en presencia de un iniciador y la parte restante de los monómeros, del polímero catiónico y del iniciador, se agrega de forma continua o discontinua. Usualmente, la polimerización tiene lugar en todos los casos bajo la exclusión de oxígeno, bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o helio. Las temperaturas de polimerización se ubican por ejemplo en el rango de 5 a 100°C, preferentemente de 15 a 90°C y mayormente entre 20 y 70°C. La temperatura de polimerización depende en gran medida del respectivo iniciador utilizado.

25 La concentración de los complejos de polielectrolito en las soluciones o dispersiones acuosas utilizadas para el revestimiento asciende preferentemente al menos a 1% en peso, en particular al menos a 5 % en peso y se ubica hasta en 50 ó hasta en 60 % en peso. Preferentemente, el contenido de complejos de polielectrolito en la dispersión acuosa se ubica entre 1 y 40 % en peso o entre 5 y 35 % en peso, en particular entre 15 y 30 % en peso.

30 Las dispersiones acuosas preferentes de los complejos de polielectrolito, en el caso de valores pH inferiores a 6,0 y a una temperatura de 20°C, poseen una viscosidad de 100 a 150000 mPas, o de 200 a 5 000 mPas (medido con un viscosímetro de Brookfield a 20°C, 20 UpM, husillo 4). Dependiendo de las condiciones de polimerización y de los monómeros o combinaciones de monómeros y agentes adyuvantes respectivamente utilizados, como reactivos de transferencia de cadena, los complejos de polielectrolito poseen masas molares diferentes. La masa molar media M_w de los complejos de polielectrolito se ubica por ejemplo entre 1000 y 10 millones, preferentemente entre 5000 y 5 millones o entre 10000 y 3 millones. La determinación de la masa molar tiene lugar con la ayuda de la dispersión de la luz. El tamaño medio de las partículas de los complejos de polielectrolito dispersados se ubica por ejemplo entre 0,1 y 200 μm , preferentemente entre 0,5 y 70 μm . El mismo puede ser determinado por ejemplo con la ayuda de la microscopía óptica, de la dispersión de la luz o de la microscopía de electrones de fractura por congelación.

40 Formas de ejecución de la invención son en particular la utilización de complejos de polielectrolito formados a partir de

* homopolímeros de los polímeros que contienen ácido acrílico y unidades de vinilimidazolio;

* homopolímeros del ácido acrílico y homopolímeros con unidades de vinilimidazolio;

* homopolímeros del ácido acrílico y copolímeros a partir de monómeros con unidades de vinilimidazolio y vinil lactamas, en particular vinilpirrolidona;

45 * copolímeros de los polímeros que contienen ácido acrílico con ácido 2- acrilamido - 2-metil- propano sulfónico y unidades de vinilimidazolio;

* copolímeros del ácido acrílico con ácido 2- acrilamido - 2-metil- propano sulfónico y homopolímeros con unidades de vinilimidazolio;

50 * copolímeros del ácido acrílico con ácido 2- acrilamido - 2-metil- propano sulfónico y copolímeros a partir de monómeros con unidades de vinilimidazolio y vinil lactamas, en particular vinilpirrolidona.

En una forma de ejecución de la invención, para formar el complejo de polielectrolito se utiliza una combinación de un poliuretano catiónico y un poliuretano aniónico. Un poliuretano aniónico contiene grupos aniónicos y ningún grupo

catiónico, o contiene tanto grupos aniónicos como también grupos catiónicos, donde predomina la cantidad de los grupos aniónicos. Un poliuretano catiónico contiene grupos catiónicos y ningún grupo aniónico, o contiene tanto grupos aniónicos como también grupos catiónicos, donde predomina la cantidad de los grupos catiónicos. Los poliuretanos catiónicos y aniónicos preferentemente son separados unos de otros y se utilizan en forma de dispersiones acuosas, donde el complejo de polielectrolito se forma al aplicar al menos dos dispersiones acuosas diferentes sobre el sustrato.

Preferentemente, los poliuretanos catiónicos están estructurados a partir de a) poliisocianatos, preferentemente al menos un diisocianato, b) polioles, preferentemente al menos un poliéster diol o al menos un poliéter diol, y c) de forma opcional, otros compuestos monovalentes o polivalentes con grupos reactivos, por ejemplo seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato, donde al menos uno de los componentes estructurales presenta uno o varios grupos catiónicos.

Preferentemente, los poliuretanos aniónicos están estructurados a partir de a) poliisocianatos, preferentemente al menos un diisocianato, b) polioles, preferentemente al menos un poliéster diol o al menos un poliéter diol, y c) de forma opcional, otros compuestos monovalentes o polivalentes con grupos reactivos, por ejemplo seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato, donde al menos uno de los componentes estructurales presenta uno o varios grupos aniónicos.

Diisocianatos adecuados son por ejemplo aquellos de la fórmula $X(NCO)_2$, donde X representa un radical de hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de C, un radical de hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de C o un radical de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos de esa clase son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como el trans/trans-isómero, el cis/cis-isómero y el cis/trans-isómero, así como las mezclas compuestas por los compuestos mencionados. Los diisocianatos de esa clase pueden conseguirse a través del comercio. Como mezclas de los isocianatos mencionados se consideran importantes en particular las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, donde en particular se considera adecuada la mezcla a partir de 80 % molar de 2,4 diisocianatotolueno y 20% molar de 2,6 diisocianatotolueno. Se consideran especialmente ventajosas además las mezclas de isocianatos aromáticos, como 2,4 - diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, como hexametilendiisocianato o IPDI, donde la relación de la mezcla preferente de los isocianatos alifáticos con respecto a los isocianatos aromáticos se ubica entre 1:9 y 9:1, en particular entre 1:4 y 4:1.

Para estructurar los poliuretanos, como compuestos de poliisocianato, además de los mencionados previamente, pueden emplearse también isocianatos que, junto con los grupos isocianato libres, portan otros grupos isocianato encapsulados, por ejemplo grupos uretdiona.

Preferentemente, los poliuretanos, respectivamente con respecto a por lo menos 40 % en peso, de forma especialmente preferente con respecto a por lo menos 60 % en peso y de forma completamente preferente con respecto a por lo menos 80 % en peso, están estructurados a partir de diisocianatos, poliéter dioles y/o poliéster dioles. De manera preferente, los poliuretanos contienen poliéster dioles o poliéter dioles o su mezcla en una cantidad superior al 10 % en peso, de forma especialmente preferente superior al 30 % en peso, en particular superior al 40 % en peso o superior al 50 % en peso, de forma especialmente preferente superior al 60 % en peso, referido al poliuretano.

Como poliéster dioles se consideran ante todos dioles de alto peso molecular, los cuales poseen un peso molecular superior a 500 y de hasta 5000, preferentemente por ejemplo de 1000 a 3000 g/mol. Los poliéter dioles poseen preferentemente un peso molar de 240 a 5000 g/mol. Se trata del peso molar de promedio en número Mn. Mn resulta a través de la determinación de la cantidad de los grupos terminales (índice OH).

Los poliéster dioles se conocen por ejemplo por la enciclopedia Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, cuarta edición, tomo 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se utilizan poliéster dioles que se obtienen a través de la reacción de alcoholes bivalentes con ácidos carboxílicos bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden emplearse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o los ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores o sus mezclas, para producir los poliéster polioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y eventualmente pueden ser sustituidos, por ejemplo por átomos halógenos y/o insaturados. Como ejemplos pueden mencionarse: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se consideran preferentes los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $HOOC-$

(CH₂)_y-COOH, donde y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecano dicarboxílico.

Como alcoholes bivalentes para producir los poliéster dioles se consideran por ejemplo etilenglicol, propan-1,2- diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se consideran preferentes los alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Como ejemplos pueden mencionarse etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Se considera preferente además el neopentilglicol.

De manera adicional con respecto a los poliéster dioles o con respecto a los poliéter dioles pueden utilizarse además policarbonato - dioles, tal como los mismos se obtienen por ejemplo a través de la reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliéster polioles. Eventualmente pueden utilizarse también poliéster dioles a base de lactona, donde se trata de homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición que presentan grupos hidroxilo terminales, de lactonas, en moléculas de iniciador difuncionales adecuadas. Como lactonas se consideran preferentes aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, donde z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metilo puede ser sustituida también por un radical alquilo C₁ a C₄. Son ejemplos la e-caprolactona, β-propiolactona, γ-butirolactona y/o metil -e- caprolactona, así como sus mezclas. Componentes de iniciador adecuados son por ejemplo los alcoholes bivalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para los poliéster polioles. Los polimerizados correspondientes de la e-caprolactona se consideran como especialmente preferentes. También los poliéster dioles o los poliéter dioles pueden utilizarse como iniciadores para producir los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden utilizarse también los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Los poliéter dioles pueden obtenerse en particular a través de la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina con sí mismos, por ejemplo en presencia de BF₃ o a través de la adición de esos compuestos, eventualmente mezclados o unos después de otros, en componentes iniciales con átomos de hidrógenos con capacidad de reacción, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)- propano o anilina. Se consideran especialmente preferentes el óxido de polipropileno, politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y ante todo de 500 a 4500. Se consideran preferentes los poliéter dioles que se componen en menos del 20 % en peso de óxido de etileno.

Eventualmente pueden utilizarse también polihidroiolefinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω-dihidroxipolibutadieno, éster de α,ω-dihidroxipolimetacrilo o éster de α,ω-dihidroxipoliacrilo como monómeros (c1). Los compuestos de esa clase se conocen por ejemplo por la solicitud EP-A 622 378. Otros polioles adecuados son los poliacetales, polisiloxanos y las resinas alquídicas.

Preferentemente, los poliéter dioles se seleccionan de politetrahidrofurano y óxido de polipropileno. De manera preferente, los poliéster dioles se seleccionan a partir de productos de reacción de alcoholes bivalentes con ácidos carboxílicos bivalentes y poliéster dioles a base de lactona.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos, en caso necesario, pueden aumentarse cuando como dioles, junto con los poliéster dioles, así como junto con los poliéter dioles, se utilizan además dioles monoméricos diferentes de aquellos, de bajo peso molecular, con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Como dioles monoméricos de bajo peso molecular se utilizan ante todos los componentes estructurales de los alcanodioles de cadena corta mencionados para la producción de poliéster polioles, donde se consideran preferentes los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C, así como pentan-1,5-diol y neopentilglicol. Son ejemplos el etilenglicol, propan-1,2- diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se consideran preferentes los alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Como ejemplos pueden mencionarse etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Se considera preferente además el neopentilglicol. De manera preferente, la cantidad de los poliéster dioles o de los poliéter dioles, referidos a la cantidad total de todos los dioles, se ubica entre 10 y 100 % molar y la parte de los dioles monoméricos de bajo peso molecular, referido a la cantidad total de todos los dioles, se ubica entre 0 y 90 % molar. De manera especialmente preferente, la relación de los dioles poliméricos con respecto a los dioles monoméricos se ubica entre 0,1 : 1 y 5:1, de forma especialmente preferente entre 0,2 : 1 y 2 : 1.

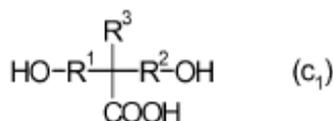
Para alcanzar una capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos, los poliuretanos pueden contener adicionalmente monómeros como componentes estructurales, los cuales portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo con respecto a grupos isocianato, y además portan un grupo hidrófilo o un grupo que puede transformarse en un grupo hidrófilo. En el siguiente texto, el término "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abreviará como "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente hidrófilos) reaccionan con isocianatos de forma esencialmente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros que se utilizan para estructurar la cadena principal del polímero. La parte de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de todos los componentes estructurales de los poliuretanos se mide usualmente de modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, referido a la cantidad en peso de todos los monómeros, se ubica entre 30 y 1000, preferentemente entre 50 y 500, y de forma especialmente preferente entre 80 y 300 mmol/kg. Los grupos (potencialmente) hidrófilos pueden tratarse de grupos (potencialmente) hidrófilos no iónicos o preferentemente iónicos. Como grupos hidrófilos no iónicos se consideran en particular éteres de polietilenglicol a partir de preferentemente 5 a 100, de modo preferente de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno se ubica por lo general entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 6 % en peso, referido a la cantidad en peso de todos los monómeros. Se consideran monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos los dioles de óxido de polietileno con al menos 20 % en peso de óxido de etileno, los monooles de óxido de polietileno, así como los productos de reacción a partir de un polietilenglicol y un diisocianato, los cuales portan un radical de polietilenglicol eterificado en la posición terminal. Diisocianatos de esa clase, así como procedimientos para su producción, se indican en los documentos de patente US-A 3,905,929 y US-A 3,920,598.

Los poliuretanos aniónicos contienen monómeros con grupos aniónicos como componentes estructurales. Grupos aniónicos son ante todo el grupo sulfonato, carboxilato y fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio. Los poliuretanos catiónicos contienen monómeros con grupos catiónicos como componentes estructurales. Los grupos catiónicos son ante todo los grupos amonio, en particular grupos amino terciarios protonizados o grupos amonio cuaternarios. En el sentido de la invención, como grupos aniónicos o catiónicos se entienden también grupos potencialmente aniónicos o potencialmente catiónicos que, a través de reacciones simples de neutralización, de hidrólisis o de cuaternización pueden convertirse en los grupos hidrófilos iónicos antes mencionados, por ejemplo en grupos de ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Monómeros (potencialmente) iónicos se describen en detalle por ejemplo en la enciclopedia Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, cuarta edición, tomo 19, S.311-313 y por ejemplo en la solicitud DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos, en cuanto al aspecto práctico, son importantes ante todo los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, donde los radicales alquilo y las unidades alcano diilo de esas aminas terciarias, independientemente unos de otros, se componen de 1 a 6 átomos de C. Se consideran además poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios, preferentemente con dos grupos hidroxilo terminales, a los cuales puede accederse de forma usual por ejemplo a través de la alcoxilación de dos aminas que presentan átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno de amina, por ejemplo metilamina, anilina o N, N'-dimetilhidrazina. Los poliéteres de esa clase presentan generalmente un peso molar que se ubica entre 500 y 6000 g/mol. Las aminas terciarias mencionadas se transforman en las sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos de hidrógeno halógeno o ácidos orgánicos fuertes, o a través de la reacción con medios de cuaternización adecuados, como alquil-halogenuros C₁ a C₆ o bencil-halogenuros, por ejemplo bromuros o cloruros.

Componentes estructurales especialmente preferentes para poliuretanos catiónicos son N,N-bis(aminoalquil)-alquilaminas, en particular N,N-bis(aminoalquil)-metilamina, así como N,N-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, en particular N,N-bis(2-hidroxietil)- metilamina.

Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se consideran usualmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, los cuales portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se consideran preferentes los ácidos dihidroxi alquil carboxílicos, ante todo con 3 a 10 átomos de C, tal como se describen también en la solicitud US-A 3,412,054. Se consideran preferentes en particular los compuestos de la fórmula general (c₁)



en donde R¹ y R² representan una (unidad) alcano diilo C₁ a C₄ y R³ representa una (unidad) alquilo C₁ a C₄, y ante todo el ácido dimetilol propiónico (DMPA). Son adecuados además los ácidos dihidrosulfónicos y los ácidos dihidrofosfónicos correspondientes, como el ácido 2, 3 - dihidropropanofosfónico. Son adecuados también los

compuestos dihidroxilo con un peso molecular superior a 500, hasta 10000 g/mol, con al menos 2 grupos carboxilato, los cuales son conocidos por la solicitud DE-A 39 11 827. Éstos pueden obtenerse a través de la reacción de compuestos dihidroxilo con anhídridos del ácido tetracarboxílico, como anhídrido del ácido piromelítico o anhídrido del ácido ciclopentano tetracarboxílico en la relación molar 2 : 1 a 1,05 : 1, en una reacción de poliadición.

5 Como compuestos dihidroxilo son adecuados en particular los monómeros indicados más arriba como prolongadores de cadena, así como los dioles antes mencionados.

10 Los componentes estructurales aniónicos preferentes presentan grupos carboxilo. Los grupos carboxilo pueden introducirse en los poliuretanos a través de los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos antes mencionados, los cuales portan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se consideran preferentes los ácidos dihidroxi alquil carboxílicos, ante todo con 3 a 10 átomos de C, en particular el ácido dimetilol propiónico.

Un componente estructural especialmente preferente para poliuretanos aniónicos es el ácido 2,2-bis-(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilol propiónico, DMPA).

15 Como otros componentes estructurales aniónicos con grupos amino reactivos con respecto a los isocianatos se consideran ácidos aminocarboxílicos como lisina, β -alanina o los aductos de diaminas diprimarias alifáticas en ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β -insaturados, mencionados en la solicitud DE-A 20 34 479. Los compuestos de esa clase obedecen por ejemplo a la fórmula (c2)



20 en donde R^4 y R^5 , independientemente uno de otro, representan una unidad alcano diilo C_1 a C_6 , preferentemente etileno y X representa COOH o SO_3H . Son compuestos especialmente preferentes de la fórmula (c2) el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico, así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico o las sales alcalinas correspondientes, donde Na se considera especialmente preferente como contra-ion. Además, se consideran especialmente preferentes los aductos de las diaminas diprimarias alifáticas mencionadas en ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, tal como se describen por ejemplo en la solicitud DE-B 1 954 090.

25 En tanto se utilicen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión a la forma iónica puede tener lugar antes, durante, pero preferentemente después de la poliadición de isocianato, ya que los monómeros iónicos con frecuencia sólo se disuelven con dificultad en la mezcla de reacción. Son agentes de neutralización por ejemplo el amoniaco, NaOH, trietanolamina (TEA), triisopropilamina (TIPA) o morfolina, así como sus derivados. De manera especialmente preferente, los grupos sulfonato o carboxilato se encuentran presentes en forma de sus sales con un ion alcalino o con un ion de amonio como contra-ion.

30 Para la reticulación o la prolongación de cadenas de los poliuretanos pueden utilizarse otros monómeros polivalentes. En general se trata de alcoholes no fenólicos con más de dos valencias, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, así como compuestos que, junto que uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios. Alcoholes con una valencia superior a 2, los cuales pueden utilizarse para regular un cierto grado de ramificación o de reticulación, son por ejemplo el trimetilol propano, la glicerina o azúcares. Se consideran además poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios y monoalcoholes, los cuales, junto con el grupo hidroxilo, portan otro grupo reactivo con respecto a los isocianatos, como monoalcoholes con uno o con varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina. Los poliuretanos contienen preferentemente de 1 a 30, de forma especialmente preferente de 4 a 25 % molar, referido a la cantidad total de todos los componentes estructurales de una poliamina, con al menos 2 grupos amino reactivos con respecto a los isocianatos. Para el mismo fin pueden emplearse también isocianatos con valencias superiores a dos. Compuestos que pueden adquirirse a través del comercio son por ejemplo el isocianurato o el biuret del diisocianato de hexametileno.

35 Monómeros monovalentes que eventualmente también pueden ser usados son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimerias y secundarias. En general, su parte asciende como máximo a 10 % molar, referido a la cantidad molar total de los monómeros. Los compuestos monofuncionales mencionados portan usualmente otros grupos funcionales como grupos olefinicos o grupos carbonilo, y se utilizan para introducir grupos funcionales en el poliuretano, los cuales posibilitan la dispersión, así como la reticulación u otra conversión análoga a los polímeros, del poliuretano. Se consideran para ello monómeros como isocianato de isopropenil- α,α -dimetilbencilo (TMI) y ésteres del ácido acrílico o metacrílico, como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato.

40 En el área de la química de los poliuretanos en general se conoce cómo puede ser regulado el peso molecular de los poliuretanos a través de la selección de las partes de los monómeros que reaccionan unos con otros, así como del medio aritmético de la cantidad de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, los componentes, así como sus respectivas cantidades molares, son seleccionados de manera que la relación A : B, donde

55

A es la cantidad molar de grupos isocianato y

B es la suma de la cantidad molar de los grupos hidroxilo y de la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

5 se ubica en 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente en 0,8: 1 a 1,5, de forma especialmente preferente en 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De manera especialmente preferente, la relación A : B se ubica lo más cerca posible de 1 : 1. Los monómeros utilizados portan en promedio por lo general de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, de forma especialmente preferente 2,0 de grupos isocianato, así como de grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

10 La poliadición de los componentes estructurales para producir el poliuretano, preferentemente, tiene lugar a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente de hasta 150 °C, bajo presión normal o presión autógena. La producción de poliuretanos, así como de dispersiones de poliuretano acuosas, es conocida por el experto.

De manera preferente, los poliuretanos se encuentran presentes como dispersión acuosa y se utilizan en esa forma.

Preferentemente, el poliuretano aniónico se encuentra estructurado a partir de

- 15 a) diisocianatos,
- b) poliéster dioles con un peso molar superior a 500, hasta 5000 g/mol y/o poliéter dioles con un peso molar de 240 a 5000 g/mol,
- c) dioles que presentan grupos ácido carboxílico, y
- 20 d) de forma opcional, otros compuestos monovalentes o polivalentes, distintos de a)-c), con grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato.

Preferentemente, el poliuretano catiónico se encuentra estructurado a partir de

- a) diisocianatos,
- 25 b) poliéster dioles con un peso molar superior a 500, hasta 5000 g/mol y/o poliéter dioles con un peso molar de 240 a 5000 g/mol,
- c) compuestos que presentan al menos un grupo amino terciario y 1, 2 ó 3 grupos funcionales, seleccionados de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios, y
- 30 d) de forma opcional, otros compuestos monovalentes o polivalentes, distintos de a)-c), con grupos reactivos, seleccionados de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos isocianato.

Para la utilización como barrera de plastificantes, los complejos de polielectrolito compuestos por al menos un polímero aniónico y al menos un polímero catiónico se aplican sobre la superficie de al menos un sustrato que contiene plastificante, o se forman sobre la superficie.

35 Los plastificantes son sustancias orgánicas inertes determinadas, líquidas o sólidas, con presión de vapor reducida, mayormente de una naturaleza a modo de ésteres, de modo que se presentan sin una reacción química, preferentemente a través de su capacidad de desprendimiento y de hinchamiento, las cuales interactúan físicamente con sustancias de alto polímero, de modo que pueden formar con éstas un sistema homogéneo. Los plastificantes otorgan determinadas propiedades físicas esperadas a las estructuras o recubrimientos producidos con los mismos, como por ejemplo una temperatura de congelación reducida, una capacidad de modificación de la forma aumentada,

40 propiedades elásticas aumentadas o una dureza reducida. Los plastificantes pertenecen a los aditivos plásticos. Los mismos son introducidos en un material para mejorar su procesabilidad, flexibilidad y capacidad de expansión, como por ejemplo en el PVC blando. Plastificantes preferentes son por ejemplo el éster del ácido ftálico (por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisodecilo; ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dicitclohexilo; ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ésteres mixtos a partir de ftalato de bencilbutilo, butiloctilo,

45 butildecilo y dipentilo, ftalato de bis(2-metoxietilo), ftalato de dicaprilo y similares); ésteres del ácido trimelítico con alcoholes (mayormente) lineales C₆ a C₁₁ (por ejemplo tris(2-etilhexil)trimelitato); ésteres del ácido dicarboxílico acíclicos, alifáticos (por ejemplo adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo,

ésteres de ácido sebácico o azelatos); ésteres acíclicos del ácido dicarboxílico (por ejemplo ésteres del ácido diisononilciclohexano dicarboxílico), ésteres del ácido fosfórico (por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, tris(2-etilhexil)-fosfato, tris(2-butoxietil)fosfato; ésteres del ácido cítrico, ésteres del ácido láctico, plastificantes epoxi, benceno sulfonamidas, metilbenceno sulfonamidas y similares.
 5 Se consideran como plastificantes especialmente preferentes el dicarboxilato de diisononilciclohexano, el ftalato de dibutilo, el ftalato de diisononilo y el ftalato de dinonilo undecilo.

Preferentemente, los sustratos que contienen plastificantes consisten en materiales a partir de cloruro de polivinilo (PVC, PVC blando), es decir que un sustrato de PVC blando que contiene plastificante es provisto de al menos una capa de barrera que contiene un complejo de polielectrolito. En ese caso, la superficie del sustrato es revestida al
 10 menos parcialmente con al menos una capa que presenta al menos un complejo de polielectrolito. En una forma de ejecución preferente, el sustrato se trata de una lámina de PVC que contiene plastificante. La lámina de PVC está revestida de un lado o de ambos lados, preferentemente de un lado, con el complejo de polielectrolito de acuerdo con la invención.

En una forma de ejecución preferente de la invención, un componente del complejo de polielectrolito es un polímero aniónico, seleccionado de poliuretanos aniónicos y de polímeros que pueden producirse a partir de monómeros, seleccionados del grupo compuesto por ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido acrilamido metilpropano sulfónico, ácido vinil fosfónico y sales de los ácidos mencionados.
 15

En una forma de ejecución preferente de la invención, un componente del complejo de polielectrolito es un polímero catiónico, seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos catiónicos, polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, halogenuros de polidialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades de vinilaminas, polímeros que contienen unidades de etileniminas, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilacrilato, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilmetacrilato, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilacrilamidas y polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilmetacrilamidas.
 20

En una forma de ejecución preferente de la invención, el complejo de polielectrolito está formado a partir de un poliuretano aniónico y de un poliuretano catiónico, o a partir de un polimerizado que ha sido polimerizado radicalmente mediante la utilización de ácido acrílico o ácido metacrílico, y de un polímero que presenta grupos amino o grupos amonio cuaternarios.
 25

En una forma de ejecución de la invención, la capa que contiene al menos un complejo de polielectrolito, de manera indirecta o directa, se encuentra revestida adicionalmente de forma completa o parcial con una capa adhesiva. El adhesivo se selecciona preferentemente de adhesivos termosellables, adhesivos de sellado en frío, pegamentos, adhesivos de fraguado por fusión, adhesivos reticulables por radiación y adhesivos reticulables por calor. El objeto de la invención es por ejemplo una lámina de PVC blando termosellable, la cual presenta una capa externa, termosellable, y entre el material soporte de PVC blando y la capa termosellable se encuentra una capa de barrera que contiene al menos un complejo de polielectrolito. Es objeto de la invención por ejemplo también una cinta adhesiva de PVC blando, autoadhesiva, donde entre el material soporte de PVC blando y la capa adhesiva externa se encuentra al menos una capa de barrera que contiene un complejo de polielectrolito.
 30
 35

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los sustratos que contienen plastificante son revestidos preferentemente con una solución acuosa o con una dispersión acuosa de al menos un complejo de polielectrolito. Se consideran sustratos adecuados en particular las piezas moldeadas plásticas que contienen plastificantes o las láminas de polímeros que contienen plastificantes, en particular las láminas de PVC. Las soluciones o dispersiones utilizadas para el revestimiento pueden contener otros aditivos o adyuvantes, por ejemplo espesantes para regular la reología, agentes humidificantes o ligantes.
 40

La aplicación puede efectuarse en máquinas de revestimiento, de manera que la composición de revestimiento se aplica sobre una lámina soporte de plástico. En tanto se utilicen materiales en forma de bandas, la dispersión de polímeros usualmente desde una cubeta se aplica mediante un rodillo aplicador y se nivela con la ayuda de un chorro de aire dosificador. Otras posibilidades para aplicar el revestimiento se logran por ejemplo con la ayuda del procedimiento de grabado inverso, con procedimientos de pulverización o con un dosificador giratorio.
 45

Además de los procedimientos de revestimiento mencionados, para la producción de un revestimiento de barrera mediante complejo de polielectrolito son adecuados igualmente los procedimientos de impresión en hueco y de alta presión conocidos por la técnica de impresión. En lugar de diferentes tintas, en las estaciones de impresión en color se aplican aquí por ejemplo los diferentes polímeros, a diferencia del trabajo de impresión. Como procedimientos de impresión pueden mencionarse los procedimientos flexográficos conocidos por el experto, como el procedimiento de alta presión, el procedimiento de gravado como por ejemplo la impresión en hueco y la impresión en offset, como ejemplo de la impresión plana. Puede utilizarse también la impresión digital moderna, impresión por inyección, electrofotografía o exposición directa.
 50
 55

En una forma de ejecución, el complejo de electrolito se forma primero en el lugar sobre el sustrato, en donde dos composiciones de revestimiento se aplican al mismo tiempo en un paso de trabajo una detrás de otra, por ejemplo a través de un revestimiento en cascada, donde una de las composiciones de revestimiento contiene al menos un polímero aniónico y la otra composición de revestimiento contiene al menos un polímero catiónico. Se considera preferente que primero se aplique al menos una primera composición de revestimiento que contiene al menos un polímero catiónico con grupos amino primarios, secundarios o terciarios, o al menos un poliuretano catiónico, y que a continuación se aplique al menos una segunda composición que contiene al menos un polímero aniónico con grupos ácidos o al menos un poliuretano aniónico. Los polímeros catiónicos con grupos amino son por ejemplo polímeros con unidades seleccionadas del grupo compuesto por vinilamina, etilenimina, dialquilamino alquilacrilato, dialquilamino alquilmetaacrilato, dialquilamino alquilacrilamida, dialquilamino alquilmetacrilamida y sus mezclas; en particular polivinilaminas, polietileniminas, polidimetilamino etilacrilato, polidimetilamino etilmetacrilato, copolimerizados a partir de acrilamida y dimetilamino etilacrilato y copolimerizados a partir de acrilamida y dimetilamino etilmetacrilato. Los polímeros aniónicos con grupos ácidos son por ejemplo polímeros con unidades seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico y sus mezclas, en particular homopolímeros del ácido acrílico y copolímeros del ácido acrílico y del ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico.

Además, para mejorar la adherencia sobre una lámina, la lámina soporte puede ser sometida previamente a un tratamiento de corona. Las cantidades aplicadas sobre los materiales planos se ubican por ejemplo entre 1 y 10 g (polímero, sólido) por m², preferentemente entre 2 y 7 g/m² en el caso de láminas. Después de la aplicación del complejo de polielectrolito sobre los sustratos planos el disolvente se evapora. Para ello, por ejemplo en el caso de un trabajo continuo, el material puede ser conducido a través de un canal del secador, el cual puede estar provisto de un dispositivo de radiación infrarroja. A continuación, el material revestido y secado es conducido sobre un cilindro de refrigeración y finalmente es enrollado. El grosor del revestimiento secado se ubica preferentemente entre 1 y 50 µm, de forma especialmente preferente entre 2 y 20 µm.

Los sustratos revestidos con el complejo de polielectrolito muestran un excelente efecto de barrera contra la migración de plastificantes, en particular también en el área de pliegues, arrugas y esquinas. Los sustratos revestidos pueden utilizarse como tales, por ejemplo como elementos de conformación gráfica (arte gráfico), para la laminación de muebles o de piezas moldeadas en la construcción de automóviles, como por ejemplo en revestimientos internos, como medios de embalaje o como cintas adhesivas. Los revestimientos poseen muy buenas propiedades mecánicas, muestran por ejemplo un buen comportamiento de bloqueo y esencialmente no presentan formaciones de roturas.

Para obtener propiedades especiales de la superficie o del revestimiento, por ejemplo una buena capacidad para la impresión, un comportamiento mejorado de sellado y de bloqueo, buena resistencia al agua, puede ser ventajoso sobre-revestir con capas de cubierta los sustratos revestidos con complejo de polielectrolito, donde dichas capas otorgan adicionalmente las propiedades deseadas mencionadas. Los sustratos revestidos previamente con complejos de polielectrolito muestran buenas condiciones para un sobre-revestimiento. Los mismos pueden ser sobre-revestidos nuevamente según uno de los procedimientos antes mencionados o pueden ser revestidos repetidas veces en un proceso continuo sin un enrollado o desenrollado intermedio, por ejemplo de la lámina. La capa de barrera de plastificantes se encuentra de este modo en el interior del sistema; las propiedades de la superficie son determinadas entonces por la capa de cubierta. La capa de cubierta posee una buena adherencia con respecto a la capa de barrera de plastificante.

El grosor de las láminas soporte se ubica usualmente en el rango de 5 a 100 µm, preferentemente en el rango de 5 a 40 µm.

Ejemplos

Todos los datos porcentuales son datos referidos al peso, en tanto no se indique otra cosa. La información de un contenido se refiere al contenido en solución acuosa o dispersión. La determinación de la viscosidad puede tener lugar según DIN EN ISO 3219 a una temperatura de 23 °C con un viscosímetro de rotación.

Sustancias utilizadas:

Vinnapas® EP 17: dispersión de polímeros acuosa, producida a partir de acetato de vinilo y etileno (aproximadamente 60% sustancia sólida) de la empresa Wacker

Borchigel® L75N: espesante no ionógeno a base de un copolímero de poliuretano modificado de forma hidrófoba (50% en agua)

Lupraphen® VP 9186: poliéster diol (poliéster con grupos OH terminales a partir de ácido adípico y 1,4-butanodiol)

Lupranol® 1000: polipropilenglicol con un peso molecular medio ponderado de 2000.

Lumiten® I-SC: agente humidificante (éster del ácido sulfosuccínico)

Ejemplo 1 Dispersión de poliuretano catiónica

5 Se produjo una dispersión de un poliuretano catiónico en agua. El poliuretano está formado por 0,3 mol de Lupraphen® VP9186 con un índice OH de 45,8; 0,283 mol de diisocianato de toluileno, 0,283 mol de diisocianato de hexametileno y 0,25 mol de N-metildietanolamina y ácido láctico para regular el valor de pH. Contenido de sólidos: 41,2%; valor K 45,4; viscosidad 22 mPa s; pH 4,6.

Ejemplo 2 Dispersión de poliuretano catiónica

10 Se produjo una dispersión de un poliuretano catiónico en agua. El poliuretano está formado por 0,3 mol de Lupraphen® VP9186 con un índice OH de 45,8; 0,263 mol de diisocianato de toluileno, 0,263 mol de diisocianato de isoforona y 0,21 mol de N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina y ácido clorhídrico y ácido fosfórico para regular el valor de pH. Contenido de sólidos: 41,7%; valor K 44,8; viscosidad 29,7 mPa s; pH 5,6.

Ejemplo 3 Dispersión de poliuretano aniónica

15 Se produjo una dispersión de un poliuretano aniónico en agua. El poliuretano está formado por 0,4 mol de Lupranol® 1000 con un índice OH de 56,0; 1,0 mol de diisocianato de toluileno y 0,6 mol de ácido dimetilolpropiónico. Se neutralizó con solución acuosa de amoníaco en una cantidad suficiente para la neutralización del 90% de los grupos ácidos del ácido dimetilolpropiónico. Contenido de sólidos: 33,8%; valor K 37,8; viscosidad 1330 mPa s; pH 7,1.

Ejemplo 4 Dispersión de poliuretano aniónica

20 Como el ejemplo 3, neutralización con amoníaco hasta una neutralización del 60% de los grupos ácidos. Contenido de sólidos 39,8%, viscosidad 119 mPa s; pH 6,7

Ejemplo 5 Dispersión de poliuretano aniónica

Como el ejemplo 3, neutralización con KOH hasta una neutralización del 30% de los grupos ácidos. Contenido de sólidos 44,3%, viscosidad 18,5 mPa s; pH 6,6

Ejemplo 6 Dispersión de poliuretano aniónica

25 Como el ejemplo 5, neutralización con KOH hasta una neutralización del 60% de los grupos ácidos. Contenido de sólidos 37,6%, viscosidad 178 mPa s; pH 6,7

Ejemplo 7 Dispersión de poliuretano aniónica

Como el ejemplo 5, neutralización con KOH hasta una neutralización del 90% de los grupos ácidos. Contenido de sólidos 31,9%, viscosidad 861 mPa s; pH 7,1

Ejemplo 8 Dispersión de poliuretano aniónica

30 Como el ejemplo 3, neutralización con amoníaco hasta una neutralización del 30% de los grupos ácidos. Contenido de sólidos 41,6%, viscosidad 8,9 mPa s; pH 6,4

Ejemplo 9 Dispersión de poliuretano catiónica

35 Se produjo una dispersión de un poliuretano catiónico en agua. El poliuretano está formado por 0,3 mol de Lupraphen® VP9186 con un índice OH de 44,8; 0,325 mol de diisocianato de toluileno, 0,325 mol de diisocianato de hexametileno y 0,35 mol de N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina y ácido láctico para regular el valor de pH. Contenido de sólidos: 34,9%; viscosidad 809 mPa s; pH 6,7.

Composición de adhesivo 1

40 Se produjo una composición de adhesivo a partir de 100 partes en peso de una dispersión de adhesivo, 50 partes en peso de Vinnapas® EP 17, 0,1 partes en peso de Lumiten® I-SC, y 1 parte en peso de Borchigel® L75N. La dispersión de adhesivo es una dispersión de un poliuretano en agua. El poliuretano se encuentra estructurado a

partir de poliéster diol (poliéster con grupos OH terminales a partir de ácido adípico y 1,4-butanodiol), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido aminoetil aminoetano sulfónico y amino etil amino etanol.

Prueba de migración de plastificantes:

- 5 Para probar la migración de plastificantes, láminas de PVC blando (de la empresa Benecke Kaliko) con contenido de plastificantes (ftalato de diisooctilo y ftalato de diisobutilo) en una cantidad de 40-50% fueron revestidas con composición de revestimiento 1 (¿cantidad, grosor de la capa?). El grosor de la capa ascendió a 50 µm (sólido). En el caso de otras láminas se aplicó sobre la lámina primero una capa de polímero aniónico o de polímero catiónico (cada capa 16 µm (sólido)) o una capa doble de acuerdo con la invención de polímero aniónico y catiónico (cada capa 16 µm (sólido)), antes de que la composición fuera aplicada después del secado. Las láminas de PVC revestidas con adhesivo fueron almacenadas 24 horas a temperatura ambiente, así como 10 días a 40°C. Después de finalizado el tiempo de almacenamiento, todas las láminas, en una prensa, a 65°C y una presión de 1,4 N/mm², fueron moldeadas produciéndose una pieza moldeada de ABS. La pieza moldeada terminada, después de enfriarse, fue sometida a un ensayo de pelado. Para ello, en la pieza moldeada, a una temperatura ambiente de 100°C, en el ángulo de 90°C, fueron quitadas tiras de láminas de una anchura de 5 cm y fue determinada la fuerza durante la separación de las tiras de lámina de la pieza moldeada. Una marcada reducción de las fuerzas de separación en el caso de una separación de una lámina almacenada 10 días a 40°C, en comparación con una lámina almacenada durante 24 horas a temperatura ambiente, muestra una migración de plastificantes hacia la capa de adhesivo y una adherencia reducida debido a ello.
- 10
- 15
- 20 Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1: Resistencia al pelado en N/25mm

Ejemplo	barrera catiónica	barrera aniónica	después de almacenamiento 24 horas a temperatura ambiente	después de almacenamiento 10 días a 40°C
V1	-	-	14	6,5
V2	Ejemplo 1	-	14,9	11,1
V3	Ejemplo 2	-	16,7	12,6
V4	-	Ejemplo 3	19,3	13,8
V5	Ejemplo 2	Ejemplo 3	11,5	16,5
V6	Ejemplo 1	Ejemplo 3	11,4	19,6

- 25 Se pretendía un valor mínimo para la resistencia al pelado de al menos 15 N/25mm después del almacenamiento a temperatura aumentada, lo cual se alcanza sólo en los ejemplos V5 y V6 de acuerdo con la invención. En los ejemplos V1 a V4 no acordes a la invención, después del almacenamiento a temperatura aumentada, puede observarse una clara pérdida de la fuerza de adhesión, bajo una falla de adhesión. Se supone que la fuerza de adhesión en principio más reducida de los ejemplos V5 y V6 de acuerdo con la invención se atribuye a una falla de cohesión dentro de la capa doble de polielectrolito, de manera que la capa doble de complejo de polielectrolito sin embargo se endurece con el tiempo, conduciendo a fuerzas de adhesión que no pueden alcanzarse con los ejemplos no acordes a la invención.
- 30

Otros ejemplos de formas de ejecución posibles son láminas de PVC blando, revestidas con una combinación de poliuretanos catiónicos y aniónicos según la tabla 2.

Tabla 2: Barreras de plastificantes de complejo de polielectrolito

Ejemplo	barrera catiónica	barrera aniónica
B1	Ejemplo 1	Ejemplo 4
B2	Ejemplo 1	Ejemplo 5
B3	Ejemplo 1	Ejemplo 6
B4	Ejemplo 1	Ejemplo 7
B5	Ejemplo 1	Ejemplo 8
B6	Ejemplo 2	Ejemplo 4
B7	Ejemplo 2	Ejemplo 5
B8	Ejemplo 2	Ejemplo 6
B9	Ejemplo 2	Ejemplo 7
B10	Ejemplo 2	Ejemplo 8
B11	Ejemplo 9	Ejemplo 3
B12	Ejemplo 9	Ejemplo 4
B13	Ejemplo 9	Ejemplo 5
B14	Ejemplo 9	Ejemplo 6
B15	Ejemplo 9	Ejemplo 7
B16	Ejemplo 9	Ejemplo 8

Ejemplos 17-19: Dispersiones acuosas de complejo de polielectrolito producidas a través de polimerización de emulsión de agua - en - agua

5 Se coloca una cantidad de agua suficiente para producir una dispersión al 20 % en peso, se calienta a una temperatura de reacción de 65°C y se agrega 0,1 % molar (referido a la cantidad total de los monómeros que deben ser polimerizados) del iniciador 2,2'-azobis(2-amidinopropan)di-hidrocloruro. A continuación se agregan de forma continua las cantidades indicadas en la siguiente tabla de ácido acrílico (AS), solución de hidróxido de amonio, ácido 10 2-acrilamida-2-metil-propanosulfónico (AMPS) y eventualmente reticuladores. Paralelamente se suministra el polímero catiónico Luviquat® FC 550 (copolímero de vinilpirrolidona/vinilimidazolio metocloruro) en las cantidades que se indican en la siguiente tabla. Como reticuladores se utilizan diacrilato de etilenglicol (ejemplo B18) y triacrilato de trimetilolpropano (ejemplo B19).

El contenido de sólidos de las dispersiones ascendió a 17 % en peso. Las dispersiones de complejo de polielectrolito permanecieron dispersadas de forma estable durante más de 2 meses.

Tabla 3: Ejemplos 17 - 19, datos de cantidades en moles

	AS	AMPS	NH4OH	reticulador	QVI ¹⁾
B17	0,99	0,01	0,025	0	0,052
B18	0,99	0,01	0,025	0,0022	0,052
B19	0,99	0,01	0,025	0,0015	0,052

¹⁾ Cantidad de vinilimidazolio cuaternizado (componente del polímero catiónico)

Prueba de cribado para propiedades de barrera de plastificantes

5 Con las dispersiones acuosas B17 a B19 de complejo de polielectrolito producidas a través de polimerización de emulsión de agua - en - agua se realizó una prueba de cribado en papel, para evaluar su aptitud como barrera de plastificantes y para visualizar la dimensión de la migración de plastificantes. Para ello, papel para imprimir usual en el comercio (IMPEGA con un gramaje de 80 g) fue revestido de un lado con la dispersión de complejo de polielectrolito a ser probada y fue secado durante 1 día a temperatura ambiente. El grosor de la capa después del secado ascendió a 14 μm . Las películas son flexibles, elásticas a modo de una goma, no se rompen y no son pegajosas. Con las muestras revestidas se realiza una prueba de penetración. La sustancia plastificante pura éster de ácido ftálico di-n-butilo (Palatinol® C) es aplicada sobre el lado revestido del papel (lado anterior). Fue seleccionado ese plastificante, ya que en pruebas anteriores relativas a la penetración resultó ser el más agresivo en comparación con otros plastificantes usuales en el comercio. Un pasaje de plastificante se observó a través de coloraciones que pueden detectarse ópticamente, del lado posterior no revestido del papel, en forma de manchas oscuras. Según los períodos indicados en la siguiente tabla se determina la parte porcentual de puntos manchados sobre el lado posterior del papel no revestido. Los valores indicados corresponden al porcentaje aproximado de superficie manchada.

15 Como comparación V7 se realizó un revestimiento con un ácido poliacrílico reticulado con ZnO (Besela®, 1 mol de ZnO en 2 mol de ácido acrílico), cantidad de revestimiento 10 g (sólido)/m².

Tabla 4 Prueba de cribado para penetración de plastificantes

Ejemplo	5 minutos	1 hora	2 horas	18 horas	2 d
B17	0%	0%	0%	0%	3%
B18	0%	0%	0%	0%	0%
B19	1%	1%	1%	3%	3%
V7	90%	100%	100%	100%	100%

20 Los ejemplos muestran excelentes propiedades de barrera de plastificantes, ya que en el caso de papeles no revestidos o en el caso de papeles revestidos con películas con propiedades de barrera de plastificantes insuficientes ya después de 1 hora o antes se observa una penetración del 100%, donde para revestimientos de acuerdo con la invención, sin embargo, la penetración es claramente inferior al 5 % aún después de 2 días.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de complejos de polielectrolito como barrera de plastificantes para el revestimiento al menos de forma parcial con al menos una capa sobre la superficie de un sustrato que contiene plastificante, caracterizada porque los complejos de polielectrolito están formados a partir de al menos un polímero aniónico y al menos un polímero catiónico.
- 10 2. Utilización según la reivindicación precedente, caracterizada porque un componente del complejo de polielectrolito es un polímero aniónico, seleccionado de poliuretanos aniónicos y de polímeros que pueden producirse a partir de monómeros, seleccionados del grupo compuesto por ácidos carboxílicos C₃ a C₁₀ monoetilénicamente insaturados, ácido vinylsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido acrilamido metilpropano sulfónico, ácido vinyl fosfónico y sales de los ácidos mencionados.
- 15 3. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque un componente del complejo de polielectrolito es un polímero catiónico, seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos catiónicos, polímeros que contienen unidades de vinilimidazolio, halogenuros de polidialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades de vinilaminas, polímeros que contienen unidades de etileniminas, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilacrilato, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilmetacrilato, polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilacrilamidas y polímeros que contienen unidades de dialquilamino alquilmetacrilamidas.
- 20 4. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el complejo de polielectrolito está formado a partir de un poliuretano aniónico y de un poliuretano catiónico, o a partir de un polimerizado que ha sido polimerizado radicalmente mediante la utilización de ácido acrílico o ácido metacrílico, y de un polímero que presenta grupos amino o grupos amonio cuaternarios.
- 25 5. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el plastificante está seleccionado de ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido trimelítico con alcoholes C₆ a C₁₁ predominantemente lineales, ésteres acíclicos, alifáticos, del ácido dicarboxílico, ésteres alicíclicos del ácido dicarboxílico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido cítrico, ésteres del ácido láctico, plastificantes epoxi, benceno sulfonamidas, metilbenceno sulfonamidas y sus mezclas.
- 30 6. Utilización según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque un sustrato de PVC blando que contiene plastificante está provisto de al menos una capa de barrera que contiene un complejo de polielectrolito.
- 30 7. Sustrato que contiene plastificante, cuya superficie está revestida al menos parcialmente con al menos una capa que presenta al menos un complejo de polielectrolito, caracterizado porque el complejo de polielectrolito está formado a partir de al menos un polímero aniónico y de al menos un polímero catiónico.
- 35 8. Sustrato según la reivindicación precedente, caracterizado porque el mismo se trata de una lámina de PVC revestida que contiene plastificante.
- 35 9. Sustrato según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa que contiene al menos un complejo de polielectrolito, de manera indirecta o directa, se encuentra revestida adicionalmente con una capa adhesiva.
- 40 10. Sustrato según la reivindicación precedente, caracterizado porque el adhesivo se selecciona de adhesivos termosellables, adhesivos de sellado en frío, pegamentos, adhesivos de fraguado por fusión, adhesivos reticulables por radiación y adhesivos reticulables por calor.
- 40 11. Sustrato según la reivindicación precedente, caracterizado porque el mismo se encuentra presente como lámina de PVC blanda termosellable o como cinta adhesiva de PVC blanda autoadhesiva.
- 45 12. Procedimiento para producir productos que contienen plastificante con barrera del plastificante, donde
- (i) se proporciona un sustrato de material que contiene plastificante, y
- (ii) el sustrato, completamente o de forma parcial, es provisto de una o de varias capas que presentan al menos un complejo de polielectrolito, donde el complejo de polielectrolito está formado a partir de al menos un polímero aniónico y de al menos un polímero catiónico.
13. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque el revestimiento con el complejo de polielectrolito tiene lugar con al menos una composición que contiene un complejo de polielectrolito producido

previamente, o porque el revestimiento con el complejo de polielectrolito tiene lugar debido a que el complejo de polielectrolito es formado una vez que se encuentra sobre el sustrato.

5 14. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la composición que contiene complejo de polielectrolito, producida previamente, es una dispersión acuosa que puede producirse a través de polimerización de emulsión de agua - en - agua, con un contenido de complejo de polielectrolito de 1 a 40 % en peso.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el sustrato es provisto de un primer revestimiento y de un segundo revestimiento que entra en contacto directo con el primer revestimiento, donde uno de los revestimientos contiene al menos un polímero aniónico y el otro revestimiento contiene al menos un polímero catiónico, y el complejo de polielectrolito se forma una vez que se encuentra en el sustrato, a partir de un polímero aniónico y de un polímero catiónico.

16. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque dos composiciones de revestimiento se aplican al mismo tiempo o inmediatamente una detrás de otra en un paso de trabajo, donde una de las composiciones de revestimiento contiene el polímero aniónico y la otra composición de revestimiento contiene el polímero catiónico.