



**ESPAÑA** 



①Número de publicación: 2 376 766

51 Int. Cl.: C08G 63/00 C08J 3/03

(2006.01) (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 05023723 .9
- 96 Fecha de presentación: **29.10.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1657270
   97 Fecha de publicación de la solicitud: 17.05.2006
- (54) Título: Dispersiones de poliéster-poliacritlato con diluyentes reactivos sobre la base de compuestos que contienen grupos lactona
- 30 Prioridad: 11.11.2004 DE 102004054499

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 leverkusen, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 16.03.2012

72 Inventor/es:

Gertzmann, Rolf; Gewiss, Heinz-Dietmar; Münzmay, Thomas y Melchiors, Martin

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente: 16.03.2012

(74) Agente/Representante:

Carpintero López, Mario

ES 2 376 766 T3

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

#### **DESCRIPCIÓN**

Dispersiones de poliéster-poliacrilato con diluyentes reactivos sobre la base de compuestos que contienen grupos lactona

La invención se refiere a dispersiones acuosas de polimerizado con bajo contenido de disolvente sobre la base de mezclas hidrófilas de resinas de poliacrilato-poliéster así como de diluyentes reactivos que contienen grupos lactona, un procedimiento para su preparación así como agentes de recubrimiento acuosos sobre esta base y su uso como barnices.

5

10

15

20

25

40

55

Del estado de la técnica se conoce que en sistemas de recubrimiento se utilizan ligantes diluibles en agua sobre la base de copolímeros. Pero estos por lo general contienen emulsionantes de bajo peso molecular para la estabilización y/o proporciones más grandes de codisolventes orgánicos. Usualmente los emulsionantes influyen de manera negativa sobre las propiedades de los barnices o bien de los recubrimientos, como p. ej., su resistencia al agua, la apariencia de la capa (brillo), la capacidad de pigmentación.

El uso de cantidades más grandes de disolventes orgánicos no es deseable por razones ecológicas, pero mayormente no se puede evitar, dado que durante la preparación del polimerizado debe estar garantizada su agitabilidad y desprendimiento de calor de la mezcla reactiva. Además, los disolventes orgánicos producen efectos ventajosos en agentes de recubrimiento acuosos, como una mayor estabilidad durante el almacenamiento y una mejor humectación con los pigmentos, así como una apariencia de la capa y una nivelación mejoradas.

Por otra parte, una posterior reducción de los disolventes en los copolimerizados o en las codispersiones conlleva un elevado dispendio de aparatos y de energía, de modo que existe la necesidad de disponer de dispersiones acuosas de polimerizados, en cuya preparación se puede prescindir mayormente del uso de disolventes orgánicos, sin que ello afecte a las propiedades técnicas de aplicación.

Las dispersiones de polimerizados que deben ser endurecidas mediante una reacción química, por ejemplo, con una resina aminoplástica, un poliisocianato bloqueado o con un poliisocianato, deben contener una determinada cantidad de grupos reactivos, por ejemplo, de grupos hidroxi. Estos grupos por lo general se integran en el copolímero mediante el uso conjunto de ésteres de ácido (met)acrílico hidroxifuncionales durante la copolimerización. Aunque estas materias primas en relación con los ésteres de ácido (met)acrílico no funcionales o también respecto de estireno, son muy caras. Además con frecuencia también es necesario usar cantidades mayores de estas materias primas en comparación con copolimerizados disueltos orgánicamente, para compensar con una mayor densidad de reticulación la hidrofilia de las capas de barniz.

30 En el documento DE-A 39 10829 se describen agentes de recubrimiento endurecibles con calor, sobre la base de poliéster-poliacrilato que presentan un contenido de disolvente entre 5 y 20 % en peso, respecto del agente de recubrimiento listo para aplicar. Se mencionan como disolventes preferidos, alcoholes, cetonas o glicoléteres miscibles con agua o sino también disolventes no miscibles con agua. Dado que los disolventes descritos no son incluidos en el recubrimiento, estos son liberados nuevamente en forma de VOC (Volatile Organic Compound) durante la elaboración del sistema de recubrimiento. Los derivados de glicol mencionados de escasa volatilidad en parte permanecen en el recubrimiento y pueden afectar negativamente sus propiedades.

Otra forma de preparación dispersiones secundarias de copolimerizado hidroxifuncionales que evita mayormente el uso de disolventes en la polimerización se describe en el documento EP-A 0 758 007. Allí, los disolventes que se utilizan habitualmente son reemplazados en forma total o parcial con poliéteres hidroxifuncionales. Los poliéteres hidroxifuncionales permanecen como diluyentes reactivos en la dispersión secundaria y reaccionan luego durante la posterior reticulación con isocianatos o isocianatos bloqueados mientras se produce la formación de uretano. Pero en estos productos resulta desventajosa su escasa estabilidad, especialmente su resistencia a las influencias climáticas.

En el documento GB- A 2 078 766 se describe una forma de reducir el contenido de disolvente en barnices durante la fabricación de barnices. En ese caso se fabrican ligantes que contienen disolventes con pigmentos y aditivos usuales en la industria de los barnices, utilizando diferentes diluyentes reactivos. Los diluyentes reactivos son productos de la reacción de ésteres de glicidilo con compuestos que contienen grupos hidroxilo o carboxilo. La desventaja de los barnices descritos en el documento GB-A 2 078 766 radica en que a pesar del uso del diluyente reactivo, es elevado el contenido de disolvente, dado que a causa del ligante ingresan cantidades considerables de un codisolvente. En el Ejemplo I del documento GB- A 2 078 766 se utilizan por ejemplo un ligante con un contenido de disolvente de 35 % en peso.

En el documento US-A 6.139.918 se revelan agentes de recubrimiento que se componen de un poliéster-poliacrilato como componente de poliol A) y de un poliisocianato bloqueado como componente de reticulación B). El componente A) se prepara al polimerizar el componente poliacrilato (AII) en presencia del poliéster (AI). El poliéster-poliacrilato de acuerdo con el documento US-A 6.139.918 contiene cantidades más elevadas de disolventes orgánicos. Pero ello es desventajoso, dado que los disolventes orgánicos durante la elaboración del sistema de recubrimiento son liberados nuevamente como VOC (volatile organic compound).

La tarea de la presente invención por lo tanto consistió en la provisión de dispersiones acuosas compuestas de resinas de poliacrilato y resinas de poliester hidrofilizadas que pueden prepararse sin emplear emulsionantes o cantidades importantes de disolventes orgánicos y de las que resultan recubrimientos con muy buenas propiedades mecánicas y ópticas.

- 5 Se descubrió ahora que se pueden preparar dispersiones acuosas de polimerizados sobre la base de mezclas de resinas de poliacrilato carboxi- e hidroxifuncionales y de poliésteres con un contenido de disolvente menor que 5 % en peso en relación con la dispersión, y un alto nivel de estabilidad de las capas de barniz, cuando se utilizan como disolventes reactivos policaprolactonas hidroxifuncionales.
- Por lo tanto es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliéster-poliacrilato con un contenido de disolventes orgánicos de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 3 % en peso en relación con la dispersión, caracterizado porque en un primer paso se prepara un polimerizado (P) mediante la polimerización
  - A) de una mezcla de monómeros de vinilo A1) a A4) aptos para copolimerizar por radicales, que contiene componentes seleccionados del grupo de los compuestos:
- 15 A1) ésteres de ácido (met)acrílico sin grupos OH, dado el caso en mezcla con aromáticos de vinilo,
  - A2) monómeros de vinilo hidroxifuncionales y/o ésteres de ácido (met)acrílico hidroxifuncionales,
  - A3) mónomeros iónicos y/o potencialmente iónicos, aptos para polimerizar por radicales así como
  - A4) otros monómeros, distintos de los compuestos de los componentes A1) a A3), aptos para polimerizar por radicales
- 20 en presencia de
  - B) al menos un oligoéster basado en compuestos que contienen grupos lactona con un índice de hidroxilo de 145 mg de KOH/g a 710 mg de KOH/g, un índice de ácido de  $\leq$  0,5 mg de KOH/g y una funcionalidad OH media de 2,5 a 5,
  - y después en un segundo paso se mezcla con
- C) un polioléster o varios poliolésteres con un índice de hidroxilo de 10 a 500 mg de KOH/g de sustancia y un índice de ácido de > 0,5 a ≤ 30 mg de KOH/g de sustancia y la mezcla de polimerizado así obtenida a continuación en un paso adicional es dispersada en agua antes o después de la adición de un agente de neutralización.
  - También son objeto de la presente invención dispersiones acuosas de polimerizado de poliéster-poliacrilato que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento según la invención.
- 30 Las mezclas de monómeros de vinilo A) adecuadas contienen componentes seleccionados del grupo de los compuestos:
  - A1) ésteres de ácido (met)acrílico sin grupos OH, dado el caso en mezcla con aromáticos de vinilo,
  - A2) monómeros de vinilo hidroxifuncionales y/o ésteres de ácido (met)acrílico hidroxifuncionales,
  - A3) monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos aptos para polimerizar por radicales así como
- A4) otros monómeros aptos para polimerizar por radicales distintos de los compuestos de los componentes A1) a A3).
  - Como monómeros del componente A1) se usan acrilatos y metacrilatos (denominados en adelante (met)acrilatos) con 1 a 18 átomos de carbono en la parte alcohol del grupo éster. Esta parte alcohol puede ser lineal, ramificada o cicloalifática.
- 40 Por ejemplo son adecuados como monómeros del componente A1) (met)acrilato de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, los (met)acrilatos isoméricos de pentilo, hexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo o ciclohexilo, trimetilciclohexilo e isobornilo. Además también pueden usarse como A1) metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilamida, diacetonacrilamida, acrilnitrilo, estireno, viniléter, metacrilnitrilo, acetatos de vinilo, dado el caso estirenos sustituidos y viniltoluenos.
- 45 Preferidos son los (met)acrilatos de metilo, isopropilo, n- butilo, isobutilo, t-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo e isobornilo así como estireno.
  - También es posible y preferente el uso de mezclas discrecionales de los compuestos antes mencionados A1).

Como componente A2) son adecuados monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo los ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente (met)acrilatos de hidroxialquilo con 2 a 12, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo. Son compuestos preferidos (met)acrilatos de 2-hidroxietilo, los (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo isoméricos, los (met)acrilatos de hidroxihexilo isoméricos así como el monometacrilato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

Asimismo son adecuados los monómeros hidroxifuncionales polimerizables modificados con óxidos de alquileno o de cadena prolongada con un peso molecular numérico medio ≤ 3000 g/mol, preferentemente ≤ 700 g/mol. Como óxidos de alquileno aquí se usan preferentemente óxido de etileno, de propileno o de butileno en forma individual o en mezclas. Se mencionan como ejemplos Bisomer® PEA3 (monoacrilato de polietilenglicol; 3 unidades de óxido de etileno), Bisomer® PEM 6 LD (monometacrilato de polietilenglicol; 6 unidades de óxido de etileno), Bisomer® PEM 63 E (monometacrilatos de polietilenglicol; 6 unidades de óxido de etileno y 3 unidades de óxido de etileno y 3 unidades de óxido de etileno y 3 unidades de óxido de propileno terminales) de la empresa Degussa AG (Darmstadt, Alemania).

10

20

25

35

45

50

Además es adecuada la adición de metacrilatos de alcoxipolietilenglicol polimerizables con un efecto hidrofilizante no iónico, con pesos moleculares numéricos medios (Mn) de 430 a 2500 g/mol. Se mencionan aquí como ejemplos Bisomer® MPEG 350 MA (Mn = 430 g/mol), 550 MA (Mn = 628 g/mol), S 7 W (Mn = 818 g/mol), S 10 W (Mn = 1080 g/mol) y S 20 W (Mn = 2080 g/mol) de la empresa Degussa AG (Darmstadt, Alemania).

Se entiende por compuestos A3) que hidrofilizan en forma iónica o bien potencialmente iónica, todos los compuestos que presentan al menos un grupo apto para polimerizar por radicales, así como al menos una funcionalidad, como -COOY, -SO3Y, -PO(OY)2 (Y por ejemplo = H, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, catión metálico), -NR<sub>2</sub> o -NR<sub>3</sub><sup>+</sup> (R = H, alquilo, arilo, los restos R pueden ser iguales o diferentes entre sí), que al interactuar con medios acuosos logran un equilibrio disociativo en relación con un valor de pH y de esa manera pueden presentar una carga negativa, positiva o neutral.

Los monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos aptos para polimerizar por radicales del componente A3) preferentemente son monómeros insaturados olefínicamente con grupos de ácido carboxílico o de anhídrido del ácido carboxílico, como p. ej., ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β-carboxietilo, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o ésteres monoalquílicos de ácidos dibásicos o bien anhídridos como p. ej., ésteres monoalquílicos de ácido maleico, se prefieren especialmente los ácidos acrílico y/o metacrílico.

Además también son adecuados como compuestos del componente A3) compuestos polimerizables por radicales, insaturados, con grupos fosfato o bien fosfonato o ácido sulfónico o bien sulfonato, como p. ej., se describieron en el documento WO- A 00/39181 (pág. 8 línea 13 –pág. 9 línea 19). Dentro del conjunto de los componentes que presentan grupos fosfato o bien fosfonato o ácido sulfónico o bien sulfonato, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico es un componente preferido.

Dado el caso también pueden usarse otros monómeros diferentes de A1) a A3) que sean aptos para polimerizar por radicales como compuestos del componente A4). Estos pueden ser por ejemplo monómeros de (met)acrilato y/o monómeros de vinilo difuncionales o de funcionalidad mayor, como p. ej., di(met)acrilato de etanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, dimetacrilato de 1,4-, 1,3-butanodiol, dimetacrilatos de di-, tri- y oligoetilenglicol, dimetacrilatos de polipropilenglicol, dimetacrila

Preferentemente la hidrofilización de los polimerizados (P) se realiza solamente mediante grupos iónicos y/o potencialmente iónicos. De manera especialmente preferida la hidrofilización se lleva a cabo por medio de grupos aniónicos y/o potencialmente aniónicos.

Las relaciones cuantitativas de los componentes estructurales A1) a A4) se eligen típicamente de manera tal que el polimerizado (P) presenta un índice de OH de 12 a 350 mg de KOH/g, preferentemente de 20 a 200 mg de KOH/g y en forma especialmente preferida de 50 a 150 mg de KOH/g de sustancia sólida y un índice de ácido de 5 a 80 mg de KOH/g, preferentemente de 10 a 35, en forma especialmente preferida de 15 a 30 mg de KOH/g de sustancia sólida.

Como oligoésteres B) adecuados se menciona a los productos de la reacción de las lactonas b1) conocidas por el especialista con alcoholes difuncionales y/o de funcionalidad más alta.

Son lactonas b1) adecuadas la γ-butirolactona, valerolactona y ε-caprolactona así como mezclas cualesquiera de estas lactonas. De manera especialmente preferida se utiliza ε-caprolactona.

Los alcoholes de bajo peso molecular b2) típicamente son los compuestos hidroxifuncionales conocidos por el especialista con un peso molecular de 62 a 250 g/mol con una funcionalidad media de hidroxilo de 2,5 a 5, en forma especialmente preferida de 2,8 a 3,2.

Son ejemplos de tales alcoholes b2) de bajo peso molecular, el etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-1,2, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-di-hidrroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8,

decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita así como sus mezclas. Preferidos son glicerina, trimetilolpropano y pentaeritrita, se prefiere especialmente al trimetilolpropano.

Los oligoésteres especialmente preferidos son productos de la reacción de ε-caprolactona con pentaeritrita, ε-caprolactona con trimetilolpropano así como ε-caprolactona con neopentilglicol. También son especialmente preferidos los oligoésteres provenientes de mezclas de los alcoholes mencionados, por ejemplo, pentaeritrita, trimetiolpropano y neopentilglicol con ε-caprolactona.

La preparación de los compuestos B) a partir de los componentes b1) y b2) por lo general se realiza por separado y se disponga en su totalidad o en forma parcial antes de la polimerización por radicales, antes de adicionar y polimerizar los monómeros insaturados A1) a A4). En caso que solamente se disponga una parte del compuesto B) o de los componentes b1) y b2), la adición de las cantidades restantes del compuesto B) se efectúa durante o después de la polimerización, según el grado de viscosidad de la mezcla reactiva.

La cantidad del compuesto B) o bien de la mezcla de monómeros de b1) y b2) es de 5 a 60 % en peso, preferentemente de 7 a 35 % en peso y en forma especialmente preferida de 10 a 30 % en peso en relación con la cantidad de la mezcla polimérica (P'). La cantidad de poliéster C) en ese caso se elige de manera tal que las proporciones en peso de los componentes A1) a A4) respecto de C) varían entre 25 : 75 y 90 : 10, preferentemente entre 35 : 65 y 85 : 15 y en forma especialmente preferida son de 50 : 50 a 80 : 20.

Los poliolésteres C) adecuados se preparan mediante una policondensación en sí conocida de los componentes seleccionados del grupo de los compuestos:

- C1) ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos o sus anhídridos,
- 20 C2) alcoholes difuncionales o de funcionalidad mayor,
  - C3) alcoholes monohidroxílicos,

5

10

15

25

30

35

40

45

C4) ácidos hidroxicarboxílicos, lactonas, aminoalcoholes y/o ácidos aminocarboxílicos.

Son ácidos carboxílicos C1) adecuados los ácidos monocarboxílicos, como p. ej., ácido benzoico, ácido ciclohexancarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido laurínico, ácidos grasos naturales y sintéticos, como ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido adipínico, ácido dodecanoico, ácidos grasos dímeros hidrolizados y como ácidos carboxílicos de funcionalidad más alta o bien anhídridos, por ejemplo, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico, así como mezclas de estos compuestos. Preferidos son los ácidos dicarboxílicos y los anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Además también pueden usarse ácidos carboxílicos insaturados, como p. ej., ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácidos grasos insaturados, como p. ej., ácido graso de aceite de soja, ácido graso de talol así como mezclas de estos y otros ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados así como mezclas de estos compuestos. Son preferidos los ácidos dicarboxílicos y los anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Son especialmente preferidos los ácidos cíclicos dicarboxílicos como ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico o anhídrido de ácido hexahidroftálico.

Como componente C2) son adecuados los (ciclo-)alcanodioles (es decir, alcoholes divalentes con grupos hidroxilo con enlace (ciclo)-alifático del intervalo de peso molecular de 62 g/mol a 286 g/mol, como p. ej., etanodiol, 1,2- y 1,3- propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen éter de oxígeno, como por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular numérico medio máximo de 2000 g/mol, preferentemente de 1000 g/mol y en forma especialmente preferida de 500 g/mol. También pueden usarse como dioles los productos de la reacción de los dioles antes mencionados con ε-caprolactona. Como alcoholes trivalentes o de valencia superior son adecuados por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita y sorbita así como mezclas de estos compuestos. Preferidos son hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexandimetanol y trimetilolpropano.

Dado el caso también pueden usarse monoalcoholes C3) como p. ej., etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico así como mezclas de estos compuestos. Preferido es el 2-etilhexanol.

Dado el caso pueden usarse como componente C4) ácidos hidroxicarboxílicos de 2 a 10 átomos de carbono, lactonas de tales ácidos, aminoalcoholes del intervalo de peso molecular de 61 a 300 y/o ácidos aminocarboxílicos del intervalo de peso molecular 75 a 400 como p. ej., ácido hidroxipiválico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido láctico, ácido málico, ácido dextrotartárico, ε-caprolactona, aminoetanol, aminopropanol, dietanolamina, ácido aminoacético o ácido aminohexanoico así como mezclas de estos compuestos. Preferida es la ε-caprolactona.

55 La preparación del poliéster C) dado el caso puede efectuarse utilizando los catalizadores de esterificación usuales,

preferentemente conforme el principio de la condensación en estado fundido o azeotrópica a temperaturas de 140 a 240°C con desprendimiento de agua.

Por lo general, el procedimiento para la preparación de las dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la invención se realiza según los procedimientos conocidos por el especialista. Habitualmente para ello se disponen en un recipiente de reacción el compuesto B) o sino la mezcla de monómeros de b1) y b2) y se adicionan los monómeros insaturados A1) a A4) y se polimerizan utilizando un iniciador de radicales. Por lo demás, también es posible presentar solamente una parte de los compuestos B) o sino la mezcla de monómeros compuesta de b1) y b2) antes de la polimerización, para asegurar ya al principio de la polimerización una mezcla de los componentes de reacción A1) a A4), la adición ulterior del compuesto B) o de la mezcla de monómeros b1) y b2) luego se realiza durante la polimerización de los monómeros A1) a A4).

5

10

15

35

40

50

55

La polimerización se realiza en general a temperaturas de 40 a 200 $^{\circ}$ , preferentemente de 60 a 180 $^{\circ}$ , e n forma especialmente preferida de 80 a 160 $^{\circ}$ .

Dado el caso pueden usarse disolventes orgánicos adicionales en menor cantidad, especialmente cuando cumplen la función de diluir los iniciadores. Los disolventes auxiliares adecuados son cualesquiera conocidos en la tecnología de barnices, como p. ej., alcoholes, éteres, alcoholes que contienen grupos éter, ésteres, cetonas, N-metilpirrolidona o hidrocarburos no polares o bien mezclas de estos disolventes. Los disolventes se utilizan en cantidades tales que su contenido en la dispersión lista para usar es de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 1 a 3 % en peso. En caso necesario, los disolventes empleados pueden eliminarse nuevamente en forma parcial o total mediante destilación.

Como iniciadores para la reacción de polimerización son adecuados los peróxidos orgánicos como peróxido de diterc-butilo, dicumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, terc-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, terc-butilperisobutirato o terc-butilperoxi-2-etilhexanoato y compuestos azo como nitrilo de ácido azobisisobutírico (AIBN). Las cantidades de iniciadores utilizadas dependen del peso molecular deseado. Por razones de seguridad procesar y del manipuleo más sencillo, los iniciadores de peróxido también pueden usarse en forma de solución en disolventes orgánicos adecuados del tipo antes mencionado.

La preparación del polimerizado P) se lleva a cabo preferentemente en dos pasos (i) y (ii). En el primer paso (i) se adiciona una mezcla hidroxifuncional de monómeros (A') con un índice de OH de 12 a 350 mg de KOH/g de sustancia sólida, preferentemente de 20 a 200 mg de KOH/g de sustancia sólida y un índice de ácido de 0 a 50 mg de KOH/g de sustancia sólida al compuesto B) ya preparado. Para ello se mezclan entre sí de 50 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 80 % en peso del componente A1), de 2 a 50 % en peso, preferentemente de 5 a 35 % en peso del componente A2), de 0 a 7 % en peso, preferentemente de 0 a 5 % en peso del componente A3) y de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 3 a 30 % en peso del componente A4).

En un paso siguiente (ii) se le adiciona a la mezcla reactiva obtenida en el paso (i), otra mezcla de monómeros (A") compuesta de monómeros de los componentes A1) a A4), presentando esta mezcla de monómeros un índice de OH de 10 a 350 mg de KOH/g de sustancia sólida, preferentemente de 18 a 200 mg de KOH/g de sustancia sólida y un índice de ácido de 50 a 300 mg de KOH/g de sustancia sólida, preferentemente de 70 a 200 mg de KOH/g de sustancia sólida. La mezcla de monómeros (A") del paso (ii) contiene en ese caso de 45 a 85 % en peso, preferentemente de 55 a 75 % en peso del componente A1), de 1 a 50 % en peso, preferentemente de 5 a 35 % en peso del componente A2), de 3 a 30 % en peso, preferentemente de 8 a 22 % en peso del componente A3) y de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 3 a 30 % en peso del componente A4).

De la suma de los datos porcentuales de la composición de monómeros (A') y (A") resulta 100 % en peso.

Las cantidades monómeros de las dos preparaciones del polimerizado deben elegirse de manera tal que la relación de masa de la mezcla de monómeros (A') respecto de la mezcla de monómeros (A") es de 10:1 1 a 1:2, preferentemente de 6:1 a 2:1.

45 En lugar de un procedimiento de polimerización de varios pasos también es posible llevar a cabo el proceso en forma continua (polimerización por gradiente), es decir, se adiciona una mezcla de monómeros con una composición que varía a lo largo del tiempo, siendo preferentemente las partes hidrófilas de los monómeros de acuerdo con los componentes A3) y dado el caso A4) más elevada al final de la adición que al principio.

Los polimerizados (P) presentan pesos moleculares numéricos medios  $M_n$  de 500 a 30.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 15.000 g/mol, en forma especialmente preferida de 1.500 a 10.000 g/mol.

La adición del poliéster C) se efectúa después de la polimerización de la composición de monómeros A'), pero preferentemente después de la polimerización de la mezcla de monómeros A") y en forma muy especialmente preferida antes de la adición de un agente de neutralización. El poliéster C) se adiciona a temperaturas de 40 - 200℃, preferentemente de 60 a 180℃ y en forma esp ecialmente preferida de 80 - 160℃ al polimerizado A'), preferentemente P) y se mezcla con la resina presentada antes. El poliéster puede contener disolventes para reducir la viscosidad y así facilitar el manejo en cantidades proporcionales de 0,5 a 95 %, preferentemente de 1 a 60 % y en forma especialmente preferida de 1 - 40 %, respecto de la cantidad total de disolventes de la mezcla de

polimerizado (P'). Por lo demás, también es posible agregar partes del componente B) al poliéster C).

5

10

25

30

35

40

45

50

Antes, durante y después de la dispersión de los polimerizados (P) hidroxifuncionales en agua, los grupos ácidos existentes son transformados al menos en parte en sus sales mediante la adición de agentes de neutralización adecuados. Preferentemente se neutralizan los grupos potencionalmente iónicos del polimerizado (P) antes de la dispersión. Son adecuados como agentes de neutralización las aminas orgánicas o las bases inorgánicas solubles en agua, como p. ej., los hidróxidos, carbonatos o hidrocarbonatos de metales solubles.

Son ejemplos de aminas adecuadas la N-metilmorfolina, trietilamina, etildiisopropilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metildietanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, butanolamina, morfolino, 2-aminometil-2-metil-propanol o isoforodiamina. En mezclas también se puede usar una parte de amoníaco. Preferidas son la trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y la etildiisopropilamina.

Los agentes de neutralización se adicionan en cantidades tales que en total se esté en presencia de un grado de neutralización teórico de los grupos ácidos de 40 a 150 %, preferentemente de 60 a 120 %. El grado de neutralización en ese caso es la relación molar de los grupos básicos adicionales del componente de neutralización para la función ácida del polimerizado (P).

15 El valor de pH de la dispersión de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la invención es de 6 a 10, preferentemente de 6.5 a 9.

Las dispersiones de poliéster-poliacrilato hidroxifuncionales acuosas de acuerdo con la invención presentan un contenido de sólidos de 25 a 70 % en peso, preferentemente de 35 a 60 % en peso, en forma especialmente preferida de 40 a 55 % en peso.

Las dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la invención pueden procesarse para obtener agentes de recubrimiento acuosos. Mediante la combinación de los agentes de reticulación se pueden preparar, según la reactividad u dado el caso el bloqueo de los agentes de reticulación, tanto barnices de un componente como también barnices de dos componentes.

También son objeto de la presente invención agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones de poliéster-poliacrilato acuosas de acuerdo con la invención.

Se entiende por barnices de un componente en el sentido de la presente invención los agentes de recubrimiento en los que el componente ligante y el componente de reticulación pueden almacenarse juntos, sin que se produzca una reacción de reticulación de importancia significativa o bien nociva para la posterior aplicación. La reacción de reticulación recién se produce durante la aplicación después de la activación del agente reticulante. Esta activación puede generarse, por ejemplo, mediante un aumento de temperatura.

Se entiende por barnices de dos componentes en el sentido de la presente invención los agentes de recubrimiento en los que el componente ligante y el componente de reticulación debido a su elevada reactividad deben almacenarse en recipientes separados. Los dos componentes recién se mezclan poco antes de su aplicación y entonces en general reaccionan sin activación adicional. Pero para acelerar la reacción de reticulación también pueden usarse catalizadores o temperaturas más altas. Es preferido el uso de las dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la invención en barnices de dos componentes.

Son agentes de reticulación reactivos con los grupos OH adecuados por ejemplo agentes de reticulación de poliisocianato, resinas de formaldehído de amida y de amina, resinas de fenol, resinas de aldehído y de cetona, como p. ej., resinas de formaldehído y fenol, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melanina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, como se describieron en "Lackkunstharze", H. Wagner, H. F. Sarx, Carl Hanser Verlag München, 1971.

Se prefiere como agentes de reticulación los poliisocianatos que típicamente presentan 2 o más grupos NCO por molécula y por ejemplo se basan en isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-iso-cianatociclohexan)-metano, 1,3-diisocianatobenceno, triisocianatonona o los isómeros 2,4- y 2,6-TDI y que además pueden presentar grupos uretano, isocianurato y/o biureto. Dado el caso los poliisocianatos también pueden estar bloqueados.

Es especialmente preferido el uso de poliisocianatos de baja viscosidad, dado el caso hidrofilizados, del tipo antes mencionado sobre la base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

Los poliisocianatos usados como agentes de reticulación a una temperatura de 23℃ en general presentan una viscosidad de 10 a 5.000 mPas y también pueden usarse, en caso que sea necesario para el ajuste de la viscosidad, mezclados con cantidades reducidas de disolventes inertes.

Los polimerizados (P) en general son suficientemente hidrófilos, de modo que también puede realizarse la dispersión de resinas reticulantes hidrófobas sin agentes emulsionantes adicionales. Pero ello no excluye el uso de emulsionantes externos.

Los poliisocianatos hidrosolubles o dispersables pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/u óxido de polietileno y/o de grupos de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Es posible realizar la hidrofilización de los poliisocianatos por ejemplo, mediante la reacción con cantidades en defecto de polialcoholéteres hidrófilos, monohidroxílicos. La preparación de tales poliisocianatos hidrofilizados se describe, por ejemplo en el documento EP-A 0 540 985 (pág. 3, línea 55 a pág. 4, línea 5).

También son bien adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP-A 959 087 (pág. 3 línea 39 a 51) que se preparan mediante la reacción de poliisocianatos pobres en monómeros con polialcoholéteres de óxido de polietileno en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos sobre la base de triisocianatononano dispersables en agua descritos en el documento DE-A 100 078 21 (pág. 2, línea 66 a pág. 3, línea 5), así como poliisocianatos hidrofilizados con grupos iónicos (sulfonato, fosfonato) como se describen, por ejemplo, en el documento DE 100 2 4 624 (pág. 3, línea 13 a 33).

En principio naturalmente también es posible el uso de mezclas de diferentes resinas reticulantes.

Antes, durante o después de la preparación de las dispersiones acuosas de poliéster-poliacrilato según la invención se puede adicionar los adyuvantes y aditivos usuales en la tecnología de los barnices, como p. ej., los agentes antiespumantes, espesantes, pigmentos, adyuvantes de dispersión, catalizadores, agentes que impiden la formación de capa superior, agentes anti-sedimentación o emulsionantes.

Estos adyuvantes y aditivos también pueden adicionarse al agente de recubrimiento que contiene las dispersiones de poliéster-poliacrilato hidroxifuncionales, acuosas de acuerdo con la invención.

Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones de poliéster-poliacrilato hidroxifuncionales de acuerdo con la invención son adecuados para todas las áreas de aplicación en las que pueden usarse sistemas de recubrimiento y pintado acuosos sometidos a altas exigencias respecto de resistencia de las capas, por ejemplo, para el recubrimiento de superficies de materiales de construcción minerales, el barnizado y sellado de madera y materiales de madera, el recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento metálico), el recubrimiento y el barnizado de revestimientos que contienen asfalto o bitumen, el barnizado y sellado de diversas superficies de plástico (revestimiento de plástico) así como barnices de alto brillo.

Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones de poliéster-poliacrilato acuosas de acuerdo con la invención se usan para la preparación de capas base, aparejos, barnices cubridores pigmentados o barnices transparentes y barnices de alto brillo, así como esmaltes monocapa que se pueden usar en aplicaciones individuales o en serie, por ejemplo, en el área de barnizado industrial, primera pintura o de reparación de automóviles. Se prefiere el uso como estructura multicapa, siendo la capa superior una capa cubridora o transparente que se prepara mediante el endurecimiento de la dispersión de poliéster-poliacrilato acuosa de acuerdo con la invención.

Los recubrimientos pueden realizarse de acuerdo con los distintos procedimientos de pulverización, como por ejemplo, procedimiento de pulverización por aire comprimido, airless o electroestático utilizando equipos de pulverización de un componente u dado el caso de dos componentes. Pero los barnices y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de poliéster-poliacrilato acuosas hidroxifuncionales de acuerdo con la invención también pueden aplicarse por otros métodos, por ejemplo, pintando con pincel, rodillo o mediante rasqueta.

#### Ejemplos:

10

15

30

35

50

En tanto no se hayan indicado de otro modo, todos los porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

40 Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro de cono y placa Pysica Viscolab® LC3 ISO de la empresa Physica, Stuttgart, Alemania según las normas DIN 53019 con un gradiente de cizallamiento de 40 s-1.

La determinación del tamaño medio de partícula se realizó mediante espectroscopia de correlación láser (HPPS, Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania).

Los números OH indicados se calcularon sobre la base de los monómeros empleados.

45 Índices ácidos: procedimiento de determinación, DIN ISO 3682

Peroxan® DB: Di-terc.-butilperóxido, Pergan GmbH, Alemania.

## Ejemplo 1: Diluyente reactivo

En un recipiente de reacción de 15 l con dispositivo agitador, refrigerador y calentador se disponen 359,4 g (3,15 mol) de ε-caprolactona junto con 140,8 g (1,05 mol) de trimetilolpropano y se calientan en el transcurso de 90 minutos bajo agitación a 100°C. Después la mezcla se calienta rápidamente, en el transcurso de 40 minutos, a 150°C y allí se mantiene durante tres horas bajo a gitación. A continuación se enfría a temperatura ambiente y se evacúa la mezcla clara, muy fluida.

Índice de OH: 350 mg de KOH/g

Viscosidad: 28 mPas /23℃ (D = 1000)

Ejemplo 2: Precursor de poliéster

En un recipiente de reacción de 20 l con dispositivo agitador, refrigerador y calentador se pesan a 20°C 1659 g de trimetilolpropano, 5146 g de neopentilglicol y se funden a 100℃. Después, bajo agitación se adicionar on 122 g de anhídrido de ácido maleico, 2059 g de ácido isoftálico y 5666 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla se calentó en el transcurso de una hora a 150°C, mientras se pasaba una corriente de nitrógeno. A continuación, la temperatura se ajusta en el transcurso de 6 h a 200℃ y se cond ensa en la corriente de nitrógeno hasta que el índice de ácido se reduzca a menos de 8 mg de KOH/g de sustancia.

10 Índice de ácido: 5,9 mg de KOH/g

Índice de OH: 122 mg de KOH/g

#### Ejemplo 3:

5

15

20

25

En un recipiente de reacción de 4 l con dispositivo agitador, refrigerador y calentador se calentaron 123,4 g de diluyente reactivo de acuerdo con el ejemplo 1 y a 140°C. A esta temperatura se añaden gota a gota 11,3 g de Peroxan ® DB en el transcurso de 125 minutos. Cinco minutos después de haber comenzado con la dosificación de la solución iniciadora, se adicionan en el transcurso de 2h una mezcla de monómeros constituida por 185 g de metilmetacrilato, 150 g de metacrilato de hidroxietilo, 50 g de acrilato de butilo, 50 g de metacrilato de isobutilo y 35 g de estireno. Inmediatamente a continuación se adiciona en el transcurso de 60 minutos una mezcla constituida por 92,5 g de metilmetacrilato, 75 g de metacrilato de hidroxietilo, 25 g de acrilato de butilo, 25 g de metacrilato de isobutilo, 17,5 g de estireno y 45 g de ácido acrílico; en forma paralela se adiciona una solución de 11,3 g de peróxido de di-terc-butilo en forma regular durante 2 h. A continuación se continúa agitando durante 1 hora a 140°C antes de adicionar 750 g del poliéster calentado a 130°C de acuerdo con el ejemplo 2 –disuelto en 124 g de butilglicol- y se mezcla una hora adicional. Después se enfría a 100°C y se adicionan 47 g de dimetile tanolamina. Después de una homogeneización de 20 minutos, se realiza en el transcurso de 10 minutos a 90°C la disp ersión con 1650 g de agua. A la temperatura de 70°C alcanzada d e la mezcla se durante 1 h y a 48°C durante otras 2,5 horas, antes de filtrar la dispersión y enfriarla a temperatura ambiente.

Contenido de OH (sólidos) 4,6 % (cálculo teórico)

Índice de ácido (sólidos) 25,9 mg de KOH/g

Contenido de sólidos 47 %

30 Viscosidad 5400 mPas/23℃

Valor de pH (al 10% en agua) 7,6

Grado de neutralización 75 %

Tamaño medio de partículas 170 nm

Contenido de codisolvente 3,67 % en peso en relación con la dispersión

### 35 Ejemplo 4:

40

45

50

En un recipiente de reacción de 4 l con dispositivo agitador, refrigerador y calentador se disponen 45.7 g de trimetilolpropano y 77,7 g de ε-caprolactona y se calentaron en el transcurso de 90 minutos bajo agitación a 100°C. Después se calienta la mezcla rápidamente, en el transcurso de 40 minutos, a 150°C y se mantiene allí durante 3 horas bajo agitación. A continuación se enfría a 140°C y mezcla con 78,5 g de butilglicol. A continuación se adiciona gota a gota una solución de 11,3 g de Peroxan® DB en 22,5 g de butildiglicol en el transcurso de 125 minutos. A los cinco minutos de haber iniciado la adición de fracciones de la solución iniciadora, se adiciona en el transcurso de 2 h una mezcla de monómeros constituida por 185 g de metilmetacrilato, 150 g de metacrilato de hidroxietilo, 50 g de acrilato de butilo, 50 g de metacrilato de isobutilo y 35 g de estireno. Inmediatamente después se adiciona en el transcurso de 60 minutos una mezcla de 92,5 g de metilmetacrilato, 75 g de metacrilato de hidroxietilo, 25 g de acrilato de butilo, 25 g de metacrilato de isobutilo, 17,5 g de estireno y 45 g de ácido acrílico; en forma paralela se adiciona una solución de 11,3 g de peróxido de di-terc-butilo en 23,5 g de butildiglicol en forma regular durante 2 h. A continuación se continúa agitando durante 1 hora a 140℃ antes de adicionar 750 g del poliéster calen tado a 120ºC de acuerdo con el ejemplo 2 y se continúa agitando una hora adicional. Después se enfría a 100℃ y se adicionan 47 q de dimetiletanolamina. Después de una homogeneización de 20 minutos, se realiza en el transcurso de 10 minutos a 90℃ la dispersión con 1725 g de agua. A la temperatura de 72℃ alcanzada de la mezcla se continúa homogeneizando durante 1,5 h y a 48°C durante otras 2,5 horas, antes de filtrar la dispersión y enfriarla a temperatura ambiente.

Contenido de OH (sólidos) 4,60 % (cálculo teórico)

Índice de ácido (sólidos) 25,9 mg de KOH/g

Contenido de sólidos 46 %

Viscosidad 3110 mPas/23℃

5 Valor de pH (al 10% en agua) 7,5

Grado de neutralización 75 %

Tamaño medio de partículas 185 nm

Contenido de codisolvente 1,5 % en peso en relación con la dispersión

#### REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliéster-poliacrilato con un contenido de disolventes orgánicos de 0 a 5 % en peso en relación con la dispersión, caracterizado porque en un primer paso se prepara un polimerizado (P) mediante la polimerización
- 5 A) de una mezcla de monómeros de vinilo A1) a A4) aptos para copolimerizar por radicales, que contiene componentes seleccionados del grupo de los compuestos:
  - A1) ésteres de ácido (met)acrílico sin grupos OH, dado el caso en mezcla con aromáticos de vinilo,
  - A2) monómeros de vinilo hidroxifuncionales y/o ésteres de ácido (met)acrílico hidroxifuncionales,
  - A3) mónomeros iónicos y/o potencialmente iónicos, aptos para polimerizar por radicales así como
- 10 A4) otros monómeros, distintos de los compuestos de los componentes A1) a A3), aptos para polimerizar por radicales
  - en presencia de

15

- B) al menos un oligoéster basado en compuestos que contienen grupos lactona con un índice de hidroxilo de 145 mg de KOH/g a 710 mg de KOH/g, un índice de ácido de ≤ 0,5 mg de KOH/g y una funcionalidad OH media de 2,5 a 5.
  - y después en un segundo paso se mezcla con
  - C) un polioléster o varios poliolésteres con un índice de hidroxilo de 10 a 500 mg de KOH/g de sustancia y un índice de ácido de > 0,5 a  $\le 30$  mg de KOH/g de sustancia
- y la mezcla de polimerizado así obtenida a continuación en un paso adicional es dispersada en agua antes o después de la adición de un agente de neutralización.
  - 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en un recipiente de reacción se dispone el compuesto B) o sino la mezcla de monómeros compuesta de lactonas b1) y alcoholes difuncionales y/o de funcionalidad mayor b2) y se adiciona los monómeros insaturados A1) a A4) y se los polimeriza utilizando un iniciador por radicales.
- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se efectúa una adición en dos pasos y polimerización de los monómeros insaturados A1) a A4), adicionándose en el primer paso (i) una mezcla de monómeros hidroxifuncional (A') que consiste de 50 a 90 % en peso del componente A1), de 2 a 50 % en peso del componente A2), de 0 a 7 % en peso del componente A3) y de 0 a 50 % en peso del componente A4) con un índice de OH de 12 a 350 mg de KOH/g de sustancia sólida y un índice de ácido de 0 a 50 mg de KOH/g de sustancia sólida, al compuesto B) ya dispuesto y en un paso siguiente (ii) a la mezcla de reacción obtenida en el paso (i), se adiciona otra mezcla de monómeros (A") que consiste de 45 a 85 % en peso del componente A1), de 1 a 50 % en peso del componente A2), de 3 a 30 % en peso del componente A3) y de 0 a 50 % en peso del componente A4), presentando esta mezcla de monómeros un índice de OH de 10 a 350 mg de KOH/g de sustancia sólida y un índice de ácido de 50 a 300 mg de KOH/g de sustancia sólida.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el oligoéster C) es un producto de la reacción de ε-caprolactona con pentaeritrita.
  - 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el oligoéster C) es un producto de la reacción de  $\epsilon$ -caprolactona con trimetilolpropano.
- 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el oligoéster C) es un producto de la reacción de ε-caprolactona con neopentilglicol.
  - 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el oligoéster C) es un producto de la reacción de pentaeritrita, trimetilolpropano y neopentilglicol con ε-caprolactona.
  - 8. Dispersiones de poliéster-poliacrilato que pueden obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.
- 45 9. Dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el contenido de codisolvente es de 1 a 3 % en peso en relación con la dispersión.
  - 10. Uso de las dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 8 para la preparación de recubrimientos de dos componentes.

11. Uso de las dispersiones de poliéster-poliacrilato de acuerdo con la reivindicación 8 para la preparación de barnices de recubrimiento y transparentes.