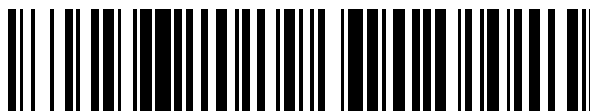


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 651**

51 Int. Cl.:

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12801752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2794678**

54 Título: **Dispersiones de copolímeros de poliacrilato bajas en disolvente**

30 Prioridad:

22.12.2011 EP 11195158

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SCHRINNER, MARC, CLAUDIUS;
GEWISS, HEINZ-DIETMAR;
YUVA, NUSRET y
MELCHORS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 550 651 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 copolímeros de poliacrilato bajas en disolvente

La presente invención se refiere a una dispersión de copolímeros secundaria acuosa que comprende un copolímero (P) sintetizado a partir de una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o metacrílico; (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos; (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxi-funcionales; (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales y (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y de carboxilo que tienen radicales hidrocarburos C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinilaromáticos. La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de dicha dispersión, para el uso de la dispersión como un revestimiento y como un aglutinante en revestimientos de poliuretano 2K.

Las dispersiones de copolímeros secundarias acuosas gozan de amplia utilización en la técnica como materiales de revestimiento y como aglutinantes. A este respecto, el término "dispersiones secundarias" se refiere a aquellas dispersiones acuosas que para empezar se polimerizan en un medio orgánico homogéneo y posteriormente se redispersan en un medio acuoso con neutralización, generalmente sin la adición de emulsionantes externos.

Por ejemplo, el documento US 2007/282049 A1 se refiere a dispersiones de copolímeros secundarias acuosas, nuevas, a un procedimiento para prepararlas y a su uso para producir revestimientos de calidad alta, especialmente para madera. Las dispersiones comprenden un copolímero (P) sintetizado a partir de una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprenden (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metilacrílico y también (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos.

El documento US 6.399.691 describe un copolímero hidroxi-funcional P, que está presente como una dispersión y/o solución en agua y se obtiene llevando a cabo sucesivamente las etapas de procedimiento A-D: A) introducir inicialmente un polímero hidrófobo que contiene grupos hidroxilo en un recipiente de reacción, B) introducir un componente iniciador en ese recipiente, C) polimerizar subsiguientemente una mezcla de monómeros hidrófoba que contiene grupos hidroxilo en ese recipiente y D) polimerizar subsiguientemente una mezcla monomérica hidrófila que contiene hidroxilo y grupos ácidos en ese recipiente. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros P siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente y para revestir composiciones que contienen estos copolímeros P y uno o más agentes de reticulación.

El documento US 2005/165145 A1 se refiere a un procedimiento para preparar dispersiones de copolímeros que incluyen someter A) una o más mezclas monoméricas vinílicas que contienen a) ésteres (met)acrílicos libres de OH y/o vinilaromáticos, b) monómeros vinílicos hidroxi-funcionales y/o ésteres (met)acrílicos hidroxi-funcionales, c) monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos capaces de copolimerización de radicales libres y d) opcionalmente monómeros adicionales, distintos de los compuestos de componentes a)-c), capaces de copolimerización de radicales libres; a polimerización de radicales libres en presencia de e) compuestos de acuerdo con la fórmula (I) donde R1 es un radical alifático, aralifático o aromático que tiene 1 a 18 átomos de carbono, R2 es H o CH₃, R3, R4 son radicales alifáticos idénticos o diferentes que tienen 1 a 7 átomos de carbono y n es 1 a 4 y subsiguientemente dispersar el copolímero resultante B) antes o después de la adición de un agente neutralizante C) en agua. Las dispersiones resultantes se pueden usar para revestir sustratos.

El documento US 2004/034164 A1 se refiere a una dispersión aglutinante acuosa que incluye al menos un copolímero (P) que contiene grupos de ácido carboxílico y/o grupos carboxilato. El copolímero (P) incluye unidades estructurales de ésteres (met)acrílicos libres de carboxilo con una estructura cicloalifática y al menos el 25% molar de los grupos de ácido carboxílico del copolímero (P) en la dispersión que están presentes en forma neutralizada de trietanolamina. El aglutinante acuoso se puede usar en materiales de revestimiento acuoso, que se pueden usar para revestir un sustrato.

Debido a consideraciones ambientales, de salud y de seguridad sería deseable tener dispersiones copoliméricas con un (co)disolvente orgánico tan bajo como sea posible no comprometiendo mientras al mismo tiempo las propiedades del revestimiento. La presente invención tiene el objeto de proporcionar tales dispersiones bajas en disolvente.

De acuerdo con la invención este objeto se logra por una dispersión copolimérica secundaria acuosa que comprende un copolímero (P) sintetizado a partir de una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico
- (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos
- (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxi-funcionales
- (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

en la que la mezcla comprende adicionalmente ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 5 Las dispersiones de acuerdo con la invención conducen a revestimientos con un brillo alto y una dureza alta cuando se comparan con dispersiones con una gran cantidad (alrededor del 8% en peso) de (co)disolvente. Sin pretender vincularse a teoría alguna se cree que los ésteres de glicidilo actúan al menos como un diluyente reactivo.

Para los propósitos de la presente invención, el ácido acrílico o el ácido metacrílico se definen también como ácido (met)acrílico.

- 10 Son monómeros adecuados (M1), por ejemplo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilatos de ciclohexilo sustituidos en el anillo con grupos alquilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de isobornilo, dándose preferencia a acrilato de isobornilo y/o a metacrilato de isobornilo y dándose preferencia particular a metacrilato de isobornilo. También es posible usar mezclas que comprenden acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo y otros monómeros (M1). Los monómeros (M1) distintos de acrilato de isobornilo y de metacrilato de isobornilo se pueden usar opcionalmente en cantidades de menos del 10% en peso, en base a la suma de (M1) a (M5).

Monómeros adecuados (M2) son los productos de esterificación de alcohol vinílico con ácidos carboxílicos alifáticos, lineales o ramificados tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, decanoato de vinilo, dodecanoato de vinilo (laurato de vinilo) o estearato de vinilo.

- 20 Los monómeros hidroxilo-funcionales adecuados (M3) incluyen monómeros que contienen hidroxilo etilénicamente insaturados, tales como ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen 2 a 12, preferentemente 2 a 6, átomos de carbono en el radical hidroxialquilo. Ejemplos de compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, los (met)acrilatos de hidroxipropilo isómeros, 2-, 3- y 4-hidroxibutil(met)acrilatos y los hidroxietilhexil(met)acrilatos.

- 25 Monómeros polimerizables de radicales libres carboxilo-funcionales adecuados (M4) son monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos de ácido carboxílico o de anhídrido carboxílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido crotonico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico o ésteres monoalquílicos de ácidos o anhídridos dibásicos, tales como ésteres monoalquílicos del ácido maleico, por ejemplo. Se prefieren ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

- 30 Monómeros libres de hidroxilo y libres de carboxilo (M5) empleados son acrilatos y metacrilatos que tienen 1 a 12 átomos de carbono en el resto de alcohol del grupo éster. El resto alcohol es preferentemente alifático y puede ser lineal o ramificado.

- 35 Ejemplos de monómeros adecuados de componente (M5) son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, los metacrilatos de pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo y dodecilo isómeros. Los vinilaromáticos particularmente adecuados son estireno, estirenos opcionalmente sustituidos y viniltoluenos. Los monómeros preferidos (M5) son metilo, n-butilo, isobutilo, metacrilato de terc-butilo y también acrilato de 2-etilhexilo y estireno.

- 40 Opcionalmente, los monómeros (M6) tales como metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilamida, acrilonitrilo, éteres de vinilo, metacrilonitrilo o acetatos de vinilo pueden también estar presentes. Además es posible hacer uso, proporcionalmente, de óxidos de polialqueno monofuncionales que tienen pesos moleculares de 200 a 3000 g/mol, preferentemente 350 a 1000 g/mol, o ácido met(acrílico) esterificado, que son adecuados como grupos no iónicos, hidrófilos. Los óxidos de alqueno adecuados incluyen, preferentemente, óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. Preferentemente, sin embargo, la hidrofiliación de los copolímeros tiene lugar por grupos iónicos lo que quiere decir monómeros (M4).

- 45 Las proporciones de los componentes de síntesis (M1) a (M6) se pueden elegir de tal forma que el copolímero (P) tiene un número de OH de 35 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 50 a 125 mg de k/H/g sólidos y un índice de acidez de 10 a 50 mg KOH/g, preferentemente de 15 a 30 mg de KOH/g sólidos. El índice de acidez se determina como se especifica en la norma DIN 53402. El número de OH se determina como se especifica en la norma DIN 53240.

- 50 La preparación del copolímero (P) puede en principio llevarse a cabo por medio de procedimientos de polimerización de radicales libres convencionales en fase orgánica. El copolímero (P) se prepara preferentemente en una operación multifase de la clase ya descrita en el documento EP-A 0 947 557 (p. 31.2 -p. 41.15) o en el documento EP-A 1 024 184 (P. 21.53-p. 41.9). En esta operación primero se mide una mezcla monomérica hidrófoba (M1), libre de grupos ácidos o con un contenido en grupos ácidos y después, en un momento más tardío en la polimerización, se mide una mezcla monomérica más hidrófila (MII), que contiene grupos ácidos, la mezcla monomérica más hidrófila (MII) que contiene grupos ácidos no contiene monómeros de tipo (M1) y (M2).

- La copolimerización se lleva a cabo en general a 40 a 180°C, preferentemente a 80 a 160°C. Los iniciadores adecuados (I) para la reacción de polimerización incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de di-terc-butilo, por ejemplo, o peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y compuestos azo. Las cantidades de iniciador empleadas dependen del peso molecular deseado. Por razones de fiabilidad operacional y de mayor facilidad de manipulación es también posible usar iniciadores peróxidos en forma de una solución en disolventes orgánicos adecuados del tipo ya especificado.
- La velocidad de adición del iniciador (I) en el procedimiento de la invención se puede controlar de tal forma que ello permanece hasta el final del suministro de monómeros (M) y las cantidades del disolvente en las etapas uno y dos se seleccionan de tal modo que dan como resultado un contenido en disolvente orgánico de menos del 5% en peso.
- Las cantidades de los ingredientes se calculan preferentemente de tal forma que dan como resultado una proporción de masa (V):(M) de 1:9 a 3:7 y (M1):(MII) de 9:1 a 6:4, con preferencia particular una proporción de masas (V):(M) de 1,2:8,8 a 2:8 y (M1):(MII) de 8,5:11,5 a 7:3.
- La polimerización de radicales libres se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente o de una mezcla de disolvente/agua que está cargado al recipiente de reacción. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen cualesquiera disolventes que se conozcan en la tecnología de la pintura, dándose preferencia a aquellos que se usan típicamente como codisolventes en suspensiones acuosas, tales como alcoholes, éteres, alcoholes que contienen grupos éter, ésteres, cetonas o hidrocarburos no polares, por ejemplo, o mezclas de estos disolventes. Los disolventes se usan en cantidades tales que su nivel en la dispersión completada es del 0% al 5% en peso, preferentemente 0,1% al 5% en peso.
- Es adicionalmente posible preparar el copolímero por el procedimiento del documento EP-A 1 024 184, usando un copolímero hidrófobo como la carga inicial.
- En vez de procedimientos de polimerización multi-fase es asimismo posible llevar a cabo el procedimiento de la invención continuamente (polimerización de gradiente), es decir una mezcla monomérica se añade con una composición cambiante, siendo las fracciones monoméricas hidrófilas (con funcionalidad de ácidos) más altas hacia el final del suministro que al principio.
- El peso molecular promedio en número M_n de los copolímeros (P) se puede controlar a través de una elección específica de los parámetros que operan, tales como la proporción monómero/iniciador molar, por ejemplo, del tiempo de reacción o de la temperatura y está situado en general a entre 500 g/mol y 30000 g/mol, preferentemente entre 1000 g/mol y 15000 g/mol, más preferentemente entre 1500 g/mol y 10000 g/mol. El contenido en grupo hidroxilo de los copolímeros (P) en forma del 100% es preferentemente del 1% al 5% en peso, preferentemente 1,5% a 4,5% en peso y con preferencia particular del 1,75% al 3,5% en peso.
- Antes, durante o después de la dispersión de los copolímeros (P) en agua, los grupos ácidos presentes se convierten al menos proporcionalmente en su forma sal por adición de agentes neutralizantes adecuados. Los agentes neutralizantes adecuados son aminas orgánicas o bases inorgánicas solubles en agua, tales como hidróxidos metálicos solubles, carbonatos metálicos o hidrogenocarbonatos metálicos, por ejemplo, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, por ejemplo.
- Ejemplos de aminas adecuadas son butildietanolamina, N-metilmorfolina, trietilamina, etildiisopropilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetil-isopropanolamina, N-metildietanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, butanolamina, morfolina, 2-aminometil-2-metilpropanol o isoforonadiamina. En mezclas también es posible, proporcionalmente, usar amoníaco. Se prefieren particularmente trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y etildiisopropilamina.
- Los agentes de neutralización se añaden en cantidades tales que en total el grado teórico de neutralización [de los grupos ácidos] es desde el 40% hasta el 150%, preferentemente del 60% al 120%. El grado de neutralización aquí es la proporción de grupos básicos añadidos del componente de neutralización a funciones ácidas del copolímero. El pH de la dispersión copolimérica de la invención es generalmente de 6 a 10, preferentemente 6,5 a 9.
- La invención se describirá adicionalmente con referencia a ciertas realizaciones y otros aspectos. Se pueden combinar libremente a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Si se usan varios monómeros de la misma denominación (por ejemplo (M1)) en una realización, esto no quiere decir que estos monómeros necesiten ser el mismo. Además, el uso del plural en conexión con los monómeros cuando se describe la presente invención no implica que haya necesidad de que más de un tipo de monómero esté presente con una misma denominación.
- En una realización de la dispersión de acuerdo con la invención el contenido de los sólidos en la dispersión está en un intervalo de $\geq 10\%$ en peso a $\leq 90\%$ en peso (preferentemente $\geq 40\%$ en peso a $\leq 60\%$ en peso), en base al peso total de la dispersión y los disolventes orgánicos están presentes en una cantidad de $\leq 5\%$ en peso (preferentemente $\leq 4\%$ en peso, más preferido $\leq 2\%$), en base al peso total de la dispersión. Los contenidos sólidos se determinaron como se especifica en la norma DIN-EN ISO 3251. Los disolventes orgánicos a reducirse o evitarse incluyen acetona y otros disolventes con puntos de ebullición por debajo de 100°C.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención, en los ésteres glicídilo de ácidos carboxílicos aromáticos los ácidos carboxílicos comprenden 8, 9 y/o 10 átomos de carbono. Se prefiere el éster de glicídilo de ácido neodecanoico.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención:

- 5 (M1) es (met)acrilato de isobornilo
- (M2) está representado por la fórmula $H_2C=CH-O-C(=O)-C(R_1)(R_2)(CH_3)$ en la que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6, 7 u 8 átomos de carbono.
- (M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo
- (M4) es ácido (met)acrílico

- 10 (M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención los monómeros (M1) a (M5) se usan en las siguientes cantidades:

- (M1) $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)
- (M2) $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)
- 15 (M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)
- (M4) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso (preferentemente $\geq 3\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso)
- (M5) $\geq 40\%$ en peso a $\leq 80\%$ en peso (preferentemente $\geq 50\%$ en peso a $\leq 65\%$ en peso)

y los ésteres de glicídilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ (preferentemente $\geq 7\%$ en peso a $\leq 15\%$ en peso),

- 20 en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención el copolímero (P) se sintetiza sintetizando primero un copolímero (P1) a partir de mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico
- (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos
- 25 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxí-funcionales
- (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

seguido por la adición al copolímero (P1) en una o más etapas subsiguientes una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- 30 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxí-funcionales
- (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales
- (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

y que comprende ésteres de glicídilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 35 En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención:

- para la síntesis de copolímero (P1):

- (M1) es (met)acrilato de isobornilo
- (M2) está representado por la fórmula $H_2C=CH-O-C(=O)-C(R_1)(R_2)(CH_3)$ en la que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6, 7 u 8 átomos de carbono.
- 40 (M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo
- (M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo

- para las una o más etapas subsiguientes:

(M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo

(M4) es ácido (met)acrílico

(M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo.

- 5 Los monómeros de vinilo $H_2C=CH-O-C(=O)-C(R1)(R2)(CH_3)$ en los que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6, 7 u 8 átomos de carbono están disponibles comercialmente como Monómero VeoVa® 9, 10 y 11 (Hexion Specialty Chemicals B.V., Rotterdam, NL), con Monómero VeoVa® 9 prefiriéndose particularmente. Los monómeros indicados difieren en términos de temperatura de transición vítrea de sus homopolímeros: VeoVa® 9 (+70°C), VeoVa® 10 (-3°C), VeoVa® 11 (-40°C).

- 10 Preferentemente los monómeros (M1) a (M5) se usan aquí en las siguientes cantidades:

- para la síntesis de copolímero (P1):

(M1) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 15\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso)

(M2) $\geq 5\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso (preferentemente $\geq 10\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso)

(M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)

- 15 (M5) $\geq 30\%$ en peso a $\leq 60\%$ en peso (preferentemente $\geq 40\%$ en peso a $\leq 50\%$ en peso)

en base al peso total de los sólidos en (P1), las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

- para las una o más etapas subsiguientes:

(M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)

(M4) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso (preferentemente $\geq 3\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso)

- 20 (M5) $\geq 40\%$ en peso a $\leq 80\%$ en peso (preferentemente $\geq 50\%$ en peso a $\leq 65\%$ en peso)

y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ (preferentemente $\geq 7\%$ en peso a $\leq 15\%$ en peso), en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

- 25 La presente invención también hace referencia a un procedimiento de producción de una dispersión de acuerdo con la invención, que comprende la etapa de polimerizar mediante radicales libres una mezcla de monómeros (M) que comprende:

(M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico

(M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos

(M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

- 30 (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

obteniendo de este modo un copolímero (P), en la que la mezcla comprende adicionalmente ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 35 Preferentemente el contenido en sólidos en la dispersión está en un intervalo de $\geq 10\%$ en peso a $\leq 90\%$ en peso, en base al peso total de la dispersión y en el que los disolventes orgánicos están presentes en una cantidad de $\leq 5\%$ en peso, en base al peso total de la dispersión.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención el copolímero (P) se sintetiza sintetizando primero un copolímero (P1) a partir de la mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- 40 (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico

(M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos

(M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

seguido por la adición al copolímero (P1) en una o más etapas subsiguientes una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

5 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

(M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilofuncionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

y que comprende ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

10 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención los monómeros (M1) a (M5) se usan en las siguientes cantidades:

- para la síntesis de copolímero (P1):

(M1) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 15\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso)

(M2) $\geq 5\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso (preferentemente $\geq 10\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso)

15 (M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)

(M5) $\geq 30\%$ en peso a $\leq 60\%$ en peso (preferentemente $\geq 40\%$ en peso a $\leq 50\%$ en peso)

en base al peso total de los sólidos en (P1), las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

- para las una o más etapas subsiguientes:

(M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (preferentemente $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 1,5\%$ en peso)

20 (M4) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso (preferentemente $\geq 3\%$ en peso a $\leq 8\%$ en peso)

(M5) $\geq 40\%$ en peso a $\leq 80\%$ en peso (preferentemente $\geq 50\%$ en peso a $\leq 65\%$ en peso)

y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ (preferentemente $\geq 7\%$ en peso a $\leq 15\%$ en peso),

en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

25 Otro aspecto de la invención es el uso de una dispersión de acuerdo con la invención como un material de revestimiento.

La invención se refiere adicionalmente al uso de una dispersión de acuerdo con la invención como un aglutinante para revestimientos de poliuretano de dos componentes en combinación con reticuladores (X). Los reticuladores (X) usados son preferentemente poliisocianatos. Tales poliisocianatos tienen dos o más grupos de NCO por molécula y están basados por ejemplo en diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, bis(4-isocianatociclohexano)metano, 1,3-diisocianatobenceno, triisocianatononano o los isómeros 2,4- y 2,6-TDI y pueden contener adicionalmente grupos de uretano, de isocianurato y/o de biuret. Opcionalmente los poliisocianatos pueden bloquearse también.

35 Se da preferencia particular al uso de poliisocianatos de baja viscosidad de la clase mencionada anteriormente, en base a isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Opcionalmente estos pueden hidrofiliarse también.

Los poliisocianatos usados como reticuladores generalmente tienen una viscosidad a 23°C de 10 a 5000 mPas y pueden emplearse también, si se desea con el fin de ajustar la viscosidad, en una mezcla con cantidades pequeñas de disolventes inertes.

40 Los copolímeros de la invención son generalmente suficientemente hidrófilos para que incluso resinas reticuladoras hidrófobas puedan dispersarse sin emulsionantes adicionales. Sin embargo, esto no descarta el uso de emulsionantes externos.

45 Pueden obtenerse poliisocianatos solubles en agua o dispersables en agua, por ejemplo, mediante modificación de grupos carboxilato, sulfonato y/u óxido de polietileno y/o grupos de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Los poliisocianatos pueden hacerse hidrófilos por medio por ejemplo de reacción con cantidades subestequiométricas de alcoholes de poliéteres hidrófilos, monohídricos. La preparación de poliisocianatos hidrofiliados de esta clase se describe por ejemplo en el documento EP-A 0 540 985 (p. 3, 1.55 a p. 4, 1.5). También son altamente adecuados los poliisocianatos que contienen grupo alofanato que se describen en el documento EP-A 959 087 (p. 3, 1.39 a 51),

que se preparan haciendo reaccionar poliisocianatos de contenido en monómeros bajo con alcoholes de poliéteres de óxido de polietileno en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianato dispersables en agua descritas en el documento DE-A 100 078 21 (página 2, 1.66 a página 31.5), que están basadas en triisocianato. De adecuabilidad y preferencia particular son poliisocianatos hidrofílicos con grupos iónicos, especialmente grupos sulfonato, de la clase de los descritos en DE-A 100 24 624 (P. 3 11.13 a 33), por ejemplo.

También es posible al principio, por supuesto, el uso de mezclas de diferentes resinas reticuladoras.

La proporción de los grupos hidroxilo del componente aglutinante a los grupos isocianato del reticulador (X) es típicamente 3:1 a 1:5, preferentemente 2:1 a 1:3 y con preferencia particular 1:1 a 1:2.

- 10 Otro aspecto de la invención es un material de revestimiento de poliuretano de dos componentes acuoso que comprende una dispersión de acuerdo con la invención y reticuladores (X) que contienen un grupo isocianato.

Preferentemente los reticuladores (X) comprenden diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de difenilmetano y/o oligómeros o productos de reacción de diisocianato de hexametilen y/o difenilmetano.

- 15 Los materiales de revestimiento que comprenden las dispersiones acuosas secundarias de la invención se pueden aplicar a cualesquiera sustratos deseados, siendo ejemplos sustratos de madera, metal, plástico, papel, cuero, tejidos, felpa, vidrio o sustratos minerales y también los sustratos que ya se han revestido. Una aplicación particularmente preferida es el uso de los materiales de revestimiento acuoso para producir revestimientos en sustratos absorbentes tales como madera o sustratos minerales, de poro abierto, por ejemplo. Un sustrato preferido es madera.

- 20 Se proporcionan asimismo para la presente invención artículos de madera, revestidos con materiales de revestimiento que comprenden las dispersiones secundarias acuosas de la invención.

Los materiales de revestimiento se pueden usar según están o en combinación con productos auxiliares y coadyuvantes adicionales conocidos de la tecnología de revestimiento, tales como cargas y pigmentos, por ejemplo.

- 25 Los materiales de revestimiento que comprenden las dispersiones secundarias de la invención se pueden aplicar en formas conocidas, tales como por dispersión, vertido, recubrimiento con cuchilla, inyección, pulverización, recubrimiento por centrifugación, aplicación por rodillo o inmersión, por ejemplo.

La presente invención se describirá por los siguientes ejemplos sin desear estar limitada por ellos.

Glosario:

- | | | |
|----|-----------------------|---|
| 30 | Dowanol® PnB: | Éter n-butílico de propilenglicol |
| | Peroxan® DB: | Peróxido de di-terc-butilo |
| | MMA: | Metacrilato de metilo |
| | HEMA: | Metacrilato de hidroxietilo |
| | Veova® 9: | H ₂ C=CH-O-C(=O)-C(R1)(R2)(CH ₃) en la que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6 átomos de carbono. |
| 35 | Cardura® E10: | Éster de glicidilo de ácido neodecanoico |
| | DMEA: | N,N-dimetiletanolamina |
| | Surfynol® 104 BC | Tensioactivo no iónico |
| | Disperbyk® 191 al 98% | Aditivo humectante y dispersante libre de VOC y libre de disolvente |
| | BYK® 028 al 98% | Desespumante de silicona libre de VOC |
| 40 | Borchigel® PW 25 | Espesante |
| | Resiflow® W 52 al 50% | Agente de control de flujo |
| | BYK® 378 | Aditivo de superficie de silicona |
| | Byk® 349 | Tensioactivo de silicona |
| | Tronox® RKB4 | Pigmento de dióxido de titanio |
| 45 | Schwegofoam® 8333 | Antiespumante libre de VOC |
| | Desmodur® 3900 | HDI basada en resina de poliisocianato alifático, de baja viscosidad |
| | Butoxyl® | Acetato de 3-metoxi-n-butilo |

- 50 Las propiedades determinadas fueron el contenido en sólidos (procedimiento de capa gruesa: tapa, 1 g de muestra, 1 h a 125°C., horno de convección, especificado en la norma DIN EN ISO 3251); el índice de acidez (en mg KOH/g de muestra, valoración con solución de NaOH a 0,1 mol/l, especificada en la norma DIN 53402); el número de OH (en mg KOH/g de muestra, acetilación, hidrólisis, valoración con 0,1 mol/l de NaOH, especificada en la norma DIN 53240).

Prueba de frotado con MEK

Una torunda de algodón remojada con metiletilcetona (MEK) se mueve de atrás hacia delante sobre la película de revestimiento 100 veces con una presión constante (100 frotamientos dobles). Si se observó daño grave o delaminación incluso después de menos de 100 dobles frotamientos, la prueba se suspendió. Después de la prueba las láminas se evaluaron visualmente en lo referente a opacificación y delaminación pelicular.

La dureza con ensayo de péndulo se determina de acuerdo con la norma DIN 53157.

La dureza de Buchholz se determina de acuerdo con la norma DIN 53153.

La prueba de Erichsen se lleva a cabo de acuerdo con la norma DIN 53156.

La dureza medida con lápiz se determinó según la norma DIN EN ISO 13523-4.

10 Ejemplo 1: precursor

Se preparó un precursor de poliácrlato usando los siguientes componentes:

	Componente	Cantidad [g]
Parte 1	Dowanol® PnB	3438
Parte 2	Peroxan® DB	33
	Dowanol® PnB	33
Parte 3	Estireno	570
	HEMA	1601
	Acrilato de n-butilo	341
	Metacrilato de n-butilo	4294
	Veova® 9	1251
Parte 4	Peroxan® DB	118
	Dowanol® PnB	321

La parte 1 se cargó a un reactor de 10 l con agitador, condensador de reflujo, medida de temperatura y aparato de suministro monomérico (embudo de decantación) y se cubrió con una corriente suave de nitrógeno durante 1 hora. El lote se calentó a 148°C con agitación. Después de que la temperatura se hubo elevado, la parte 2 se añadió durante el curso de 20 minutos. Inmediatamente a partir de ahí, en paralelo, las partes 3 y 4 se midieron en más de 4,5 horas opcionalmente con enfriamiento de tal forma que la temperatura no excedió de 153°C. Tras la adición completa, el lote se mantuvo a 148°C durante 1 hora. El enfriamiento dio una resina de viscosidad alta con contenido en sólidos del 68,5 ± 1% en peso.

Ejemplo 2: dispersión de copolímeros

20 Se preparó una dispersión de copolímeros de poliácrlato usando los siguientes componentes:

	Componente	Cantidad [g]
Parte 1	Cardura® E10	1052
	Precursor del ejemplo 1 (sólidos al 68,4% en peso)	911
Parte 2	Peroxan® DB	37

(continuación)

	Componente	Cantidad [g]
Parte 3	MMA	3269
	Acrilato de n-butilo	3319
	Ácido acrílico	332
Parte 4	Peroxan® DB	108
	Dowanol® PnB	80
Parte 5	MMA	388
	HEMA	529
	Acrilato de n-butilo	161
	Ácido acrílico	176
Parte 6	Peroxan® DB	17
	Dowanol® PnB	80
Parte 7	DMEA	209
Parte 8	Agua desionizada	6231

- La parte 1 se cargó a un reactor de 30 l con agitador, condensador de reflujo, medida de temperatura y aparato de suministro monomérico (embudo de decantación) y se cubrió con una corriente suave de nitrógeno durante 1 hora.
- 5 El lote se calentó a 148°C con agitación. Después de que la temperatura se hubo elevado, la parte 2 se añadió durante el curso de 20 minutos. Inmediatamente a partir de ahí, en paralelo, las partes 3 y 4 se midieron en más de 4,5 horas, opcionalmente con enfriamiento. Tras la adición completa, el lote se mantuvo a 148°C durante 0,5 horas. Subsiguientemente las partes 5 y 6 se midieron en más de 1,5 horas. Subsiguientemente el lote se mantuvo a 148°C
- 10 durante una hora, después se enfrió a 120°C. La presión se bajó a por debajo de 250 kPa (2,5 bar) y se tomó una muestra de 5000 g. En enfriamiento a 95°C la parte 7 se añadió y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Finalmente, la parte 8 se añadió durante el curso de 30 minutos para llevar a cabo la dispersión, seguida por agitación a 80°C durante 2 horas y descarga a través de los filtros.

Ejemplo 3: dispersión de copolímeros

Se preparó una dispersión de copolímeros de poliácilato usando los siguientes componentes:

	Componente	Cantidad [g]
Parte 1	Cardura® E10	1052
	Precursor de ejemplo 1 (sólidos al 68,4% en peso)	911
Parte 2	Peroxan® DB	47

(continuación)

	Componente	Cantidad [g]
Parte 3	Estireno	476
	HEMA	4371
	Acrilato de n-butilo	1843
	Ácido acrílico	302
Parte 4	Peroxan® DB	138
	Dowanol® PnB	80
Parte 5	MMA	488
	HEMA	929
	Acrilato de n-butilo	561
	Ácido acrílico	176
Parte 6	Peroxan® DB	27
	Dowanol® PnB	80
Parte 7	DMEA	209
Parte 8	Agua desionizada	6231

- La parte 1 se cargó a un reactor de 30 l con agitador, condensador de reflujo, medida de temperatura y aparato de suministro monomérico (embudo de decantación) y se cubrió con una corriente suave de nitrógeno durante 1 hora.
- 5 El lote se calentó a 148°C con agitación. Después de que la temperatura se hubo elevado, la parte 2 se añadió durante el curso de 20 minutos. Inmediatamente a partir de ahí, en paralelo, las partes 3 y 4 se midieron en más de 4,5 horas, opcionalmente con enfriamiento. Tras la adición completa, el lote se mantuvo a 148°C durante 0,5 horas. Subsiguientemente las partes 5 y 6 se midieron en más de 1,5 horas. Subsiguientemente el lote se mantuvo a 148°C
- 10 durante una hora, después se enfrió a 120°C. La presión se bajó a por debajo de 250 kPa (2,5 bar) y se tomó una muestra de 5000 g. En enfriamiento a 95°C la parte 7 se añadió y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Finalmente, la parte 8 se añadió durante el curso de 30 minutos para llevar a cabo la dispersión, seguida por agitación a 80°C durante 2 horas y descarga a través de los filtros.

Ejemplo 4: realización de pruebas de aplicación

- 15 Las formulaciones de revestimiento se prepararon usando los siguientes componentes, siendo las cantidades dadas partes en peso:

Componente	Comp.	Ej. 4-1	Ej. 4-2
Bayhydrol® A 145	40,29		
Dispersión del ejemplo 2 (sólidos al 47,6% en peso, al 3,3% en peso, al 2% en peso)		54,53	
Dispersión del ejemplo 3 (sólidos al 48% en peso, al 3,3% en peso, al 2% en peso)			38,41

ES 2 550 651 T3

(continuación)

Componente	Comp.	Ej. 4-1	Ej. 4-2
Surfynol® 104 BC	0,64	0,86	0,61
Disperbyk® 191 al 98%	1,03	1,46	1,04
BYK® 028 al 98%	0,18	0,25	0,18
Borchigel® PW 25	0,16	0,22	0,16
Resiflow® W 52 al 50%	0,49	0,66	0,47
Tronox® RKB4	18,73	18,61	19,06
Schwegofoam® 8333	0,70	0,94	0,66
Agua	5,11	6,86	7,25
Total	67,33	84,39	67,84
Bayhydrol® A 145	17,14		
Dispersión de ejemplo 2 (sólidos al 47,6% en peso, al 3,3% en peso, al 2% en peso)			
Dispersión de ejemplo 3 (sólidos al 48% en peso, al 3,3% en peso, al 2% en peso)			16,35
Total	84,47	84,39	84,19
Desmodur® N 3900 al 75% Butoxilo®	15,53	15,61	15,81
Revestimiento total	100,00	100,00	100,00
Agua para pulverizar viscosidad	11,5	10,6	11,1
Tiempo de flujo [s]:	29	31	30
OH : NCO	1: 1,3	1: 1,3	1: 1,3
Sólidos [% en peso]	52,66	54	53,74
Disolvente [% en peso]	8,18	5,23	5,1
VOC:	186	122	121
Proporción de sólidos en dispersión:pigmentos	1: 0.725	1: 0,72	1: ,72
Tiempo de secado T1/T2/T3/T4	1/7,5/x	1/8/x	1/8/x
Tiempo de empleo [s] 0 h	30	28	31
1 h	35	29	34
2 h			

ES 2 550 651 T3

(continuación)

Componente		Comp.	Ej. 4-1	Ej. 4-2
	3 h	49	52	67
	4 h			
	5 h	71	gr. 120	71
	6 h			
Brillo 20°/60°/Turbidez	0 h			
	1 h	79/87/29	79/88/32	82/89/23
	2 h			
	3 h	78/87/30	78/87/29	80/8/25
	4 h			
	5 h	77/88/37	58/82/184	81/90/21
	6 h			

Los resultados de pruebas para los revestimientos se resumen en la siguiente tabla. TA = secar a temperatura ambiente, 30' 60°C = secar por almacenamiento a 60°C durante 30 minutos.

	Comp.	Comp.	Ej. 9-1	Ej. 9-1	Ej. 9-2	Ej. 9-2
	TA	30' 60°C	TA	30' 60°C	TA	30' 60°C
Dureza con ensayo de péndulo grosor de película [µm]						
1 d	81	119	43	81	69	126
7 d	91	137	58	96	86	147
Brillo 20°/60°/Turbidez						
Dureza Buchholz grosor de película [µm]						
Resistencia a impresión						
1 d	66,7	83,3	62,5	76,9	62,5	76,9
7 d	66,7	100	66,7	83,3	62,5	90,9
Prueba de Erichsen Acero grosor de película [µm]						
1 d	8,5	9,0	9,0	8,5	9,5	8,0
7 d	9,0	9,0	9,0	8,5	9,0	9,0

ES 2 550 651 T3

(continuación)

	Comp.	Comp.	Ej. 9-1	Ej. 9-1	Ej. 9-2	Ej. 9-2
Dureza medida con lápiz grosor de película [µm]						
1 d	2B	HB	2B	HB	2B	HB
7 d	HB	H	B-HB	HB	HB	F
Prueba de frotado con MEK						
1 d	OK	OK	OK	OK	OK	OK
7 d	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Doblaje de la espina cónico						
7 d	0	0	0	0	0	0
Resistencia al agua frente a gota de agua grosor de película [µm]						
16 h	m5/g1-2	m5/g1	m5/g1	m4/g1	m5/g1-2	m2/g1
32 h				m5/g1		m5/g1
40 h						
Resistencia al agua SD						
0 d	81/89/18	81/87/18	80/88/32	79/87/28	83/90/18	82/90/24
1 d	80/88	79/87	79/80	80/89	82/69	81/89
2 d	77/86	81/89	79/88	80/88	82/89	81/88
3 d						
4 d						
5 d	76/83	79/87	78/81	78/86	82/89	79/87
6 d	78/86	80/88	80/89	78/86	82/89	79/87
7 d						
8 d	72/85	75/84	77/88	77/87	81/88	80/87
9 d						
10 d						
11 d						
12 d	74/83	77/86	77/87	80/88	78/88	80/88
13 d						
14 d	77/85	78/87	77/86	79/8	82/89	81/84

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión copolimérica secundaria acuosa que comprende un copolímero (P) sintetizado a partir de una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- 5 (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico
 (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos
 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales
 (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales
 (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

10 **caracterizada porque** la mezcla comprende adicionalmente ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

2. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de sólidos en la dispersión está en un intervalo de $\geq 10\%$ en peso a $\leq 90\%$ en peso, en base al peso total de la dispersión y en la que los disolventes orgánicos están presentes en una cantidad de $\leq 5\%$ en peso, en base al peso total de la dispersión.

15 3. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos los ácidos carboxílicos comprenden 8, 9 y/o 10 átomos de carbono.

4. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

- (M1) es (met)acrilato de isobornilo
 (M2) está representado por la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{CH}_3)$ en la que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6, 7 u 8 átomos de carbono
 20 (M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo (M4) es ácido (met)acrílico
 (M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo.

5. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los monómeros (M1) a (M5) se usan en las cantidades siguientes:

- 25 (M1) $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso
 (M2) $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso
 (M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso
 (M4) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso
 (M5) $\geq 40\%$ en peso a $\leq 80\%$ en peso

30 y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso, en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

6. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (P) se sintetiza sintetizando primero un copolímero (P1) a partir de mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- 35 (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico
 (M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos
 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales
 (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

seguido por la adición al copolímero (P1) en una o más etapas subsiguientes una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

- 40 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales
 (M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales
 (M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

y que comprende ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

45 7. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 6, en la que:

- para la síntesis de copolímero (P1):

- (M1) es (met)acrilato de isobornilo
 (M2) está representado por la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{CH}_3)$ en la que R1 y R2 representan grupos alquilo saturados con un total de 6, 7 u 8 átomos de carbono
 50 (M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo
 (M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo

- para las una o más etapas subsiguientes:

(M3) es (met)acrilato de hidroxietilo y/o met(acrilato)de hidroxipropilo

(M4) es ácido (met)acrílico

(M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo.

- 5 8. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 6, en la que los monómeros (M1) a (M5) se usan en las cantidades siguientes:

- para la síntesis de copolímero (P1):

(M1) ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso

(M2) ≥ 5 % en peso a ≤ 25 % en peso

10 (M3) ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso

(M5) ≥ 30 % en peso a ≤ 60 % en peso

en base al peso total de los sólidos en (P1), añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso

- para las una o más etapas subsiguientes:

15 (M3) ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso

(M4) ≥ 1 % en peso a ≤ 10 % en peso

(M5) ≥ 40 % en peso a ≤ 80 % en peso

y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de ≥ 5 % en peso a ≤ 20 % en peso,

en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

- 20 9. Un procedimiento de producción de una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, que comprenden la etapa de polimerización por radicales libres una mezcla de monómeros (M) que comprende:

(M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico

(M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos

25 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

(M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

obteniendo de este modo un copolímero (P),

caracterizado porque la mezcla comprende adicionalmente ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 30 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el copolímero (P) se sintetiza sintetizando primero un copolímero (P1) a partir de mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

(M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico

(M2) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos

35 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos,

seguido por la adición al copolímero (P1) en una o más etapas subsiguientes una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) que comprende:

40 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres, hidroxifuncionales

(M4) monómeros polimerizables por radicales libres, carboxilo-funcionales

(M5) ésteres (met)acrílicos libres de hidroxilo y libres de carboxilo que tienen radicales hidrocarburo de C1 a C12 en el resto alcohol y/o viniloaromáticos

y que comprende ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

- 45 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los monómeros (M1) a (M5) se usan en las cantidades siguientes:

- para la síntesis de copolímero (P1):

(M1) ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso

(M2) ≥ 5 % en peso a ≤ 25 % en peso

50 (M3) ≥ 10 % en peso a ≤ 30 % en peso

(M5) ≥ 30 % en peso a ≤ 60 % en peso

en base al peso total de los sólidos en (P1), añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso

- para las una o más etapas subsiguientes:

(M3) $\geq 10\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso

(M4) $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso

(M5) $\geq 40\%$ en peso a $\leq 80\%$ en peso

y los ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso,

en base al peso total de los sólidos en la dispersión, añadiéndose las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

- 10 12. Uso de una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 como un material de revestimiento.
13. Uso de una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 como un aglutinante para revestimientos de poliuretano de dos componentes acuoso en combinación con reticuladores (X).
14. Un material de revestimiento de poliuretano de dos componentes acuoso que comprende una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 y reticuladores (X) que contienen un grupo isocianato.
- 15 15. El material de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los reticuladores (X) comprenden diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de difenilmetano y/o oligómeros o productos de reacción de diisocianato de hexametileno y/o difenilmetano.