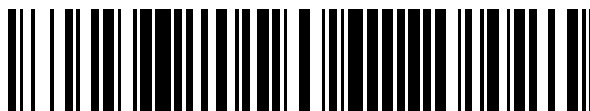


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 567**

51 Int. Cl.:

C08F 283/02 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12810260 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2794702**

54 Título: **Dispersiones acuosas de copolímero de poliacrilato con un alto contenido de grupo OH**

30 Prioridad:

22.12.2011 EP 11195286

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

27.01.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHRINNER, MARC CLAUDIUS;
GEWISS, HEINZ-DIETMAR;
STINGL, THOMAS y
MELCHORS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 557 567 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 acuosas de copolímero de poliácrlato con un alto contenido de grupo OH

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa secundaria de copolímero 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; (M3) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad hidroxilo; (M4) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo y (M5) ésteres (met)acrílicos sin hidroxilo ni carboxilo que tienen radicales hidrocarburo C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinilaromáticos. La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de una dispersión de este tipo, al uso de la dispersión como revestimiento y como aglutinante en revestimientos de poliuretano 2K.

Las dispersiones acuosas secundarias de copolímero se han usado ampliamente en la técnica como materiales de revestimiento y como aglutinantes. En este sentido, la expresión "dispersiones secundarias" se refiere a aquellas dispersiones acuosas que, inicialmente, 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 nuevas dispersiones acuosas secundarias de copolímero, a un procedimiento para prepararlas y a su uso para producir revestimientos de alta calidad, especialmente para madera. Las dispersiones comprenden 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 y también (M2) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos.

El documento US 6.399.691 describe un copolímero P con funcionalidad hidroxilo, que está presente como una dispersión y/o solución en agua, y se obtiene realizando sucesivamente las etapas de procedimiento A-D: A) inicialmente, introducir un polímero hidrófobo que contiene grupos hidroxilo en un recipiente de reacción, B) introducir un componente iniciador en ese recipiente, C) posteriormente, polimerizar una mezcla de monómeros hidrófobos que contienen grupos hidroxilo en ese recipiente y D) posteriormente, polimerizar una mezcla de monómeros hidrófilos que contienen grupos hidroxilo y ácido en este recipiente. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de copolímeros P siguiendo el procedimiento expuesto previamente y a composiciones de revestimiento que contienen estos copolímeros P y uno o más agentes de reticulación.

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

Sería deseable mejorar la dureza de los revestimientos de poliácrlato y 2K PUR-PAC sin comprometer otros parámetros que son importantes para el usuario final. La presente invención tiene como objeto proporcionar tales dispersiones de poliácrlato.

De acuerdo con la invención este objeto se consigue mediante una dispersión acuosa secundaria de copolímero 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

(M3) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad hidroxilo

(M4) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo

(M5) ésteres (met)acrílicos sin hidroxilo ni carboxilo que tienen radicales hidrocarburo C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinil aromáticos,

en la que la mezcla comprende además polioles (PO) seleccionados del grupo de poliéster polioles y/o policarbonato polioles, teniendo los polioles una funcionalidad media de grupo hidroxilo de al menos 2.

Las dispersiones de poliácrlato de acuerdo con la invención tienen un alto contenido de grupo hidroxilo de manera que, sin desear quedar ligado a teoría alguna, puede conseguirse un mayor grado de reticulación y, de esta manera, una mayor dureza de los revestimientos.

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

Los monómeros adecuados (M1) son, por ejemplo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilatos de ciclohexilo con anillo sustituido con grupos alquilo, (met)acrilato de 4-terc-butil ciclohexilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de isobornilo, dándose preferencia al acrilato de isobornilo y/o metacrilato de isobornilo, y preferencia particular al

metacrilato de isobornilo. Es posible también usar mezclas que comprenden acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo y otros monómeros (M1). Los monómeros (M1) distintos de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo pueden usarse opcionalmente en cantidades de menos del 10 % en peso, basado en la suma de (M1) a (M5).

- 5 Los monómeros con funcionalidad hidroxilo (M3) adecuados incluyen monómeros que contienen hidroxilo etilénicamente insaturados, tales como ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 2 a 12, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono en el radical hidroxialquilo.

- 10 Los ejemplos de compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, los (met)acrilatos de hidroxipropilo isoméricos, (met)acrilatos de 2-, 3-y 4-hidroxibutilo y los (met)acrilatos de hidroxihexilo isoméricos.

Se prefieren acrilato de 4-hidroxibutilo (monoacrilato de butanodiol) y metacrilato de hidroxietilo.

- 15 Los monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo adecuados (M4) son monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos ácido carboxílico o anhídrido carboxílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico o monoalquil ésteres de ácidos dibásicos o anhídridos, tales como monoalquil ésteres de ácido maleico por ejemplo. Se prefieren ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Los monómeros sin hidroxilo ni carboxilo (M5) empleados son acrilatos y metacrilatos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en el resto alcohol del grupo éster. El resto de alcohol es preferentemente alifático y puede ser lineal o ramificado.

- 20 Los ejemplos de monómeros adecuados del componente (M5) son (met)acrilatos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, el pentilo isomérico, hexilo, 2-etilhexilo, octilo y dodecilo. Los vinilaromáticos particularmente adecuados son estireno, estirenos opcionalmente sustituidos y viniltoluenos. Los monómeros (M5) preferidos son (met)acrilato de metilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo y también acrilato de 2-etilhexilo y estireno.

- 25 Opcionalmente, pueden estar presentes también monómeros (M6) tales como metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilamida, acrilonitrilo, éteres de vinilo, metacrilonitrilo o acetatos de vinilo. Además, es posible hacer uso, proporcionalmente, de óxidos de polialquilenos monofuncionales que tienen pesos moleculares de 200 a 3000 g/mol, preferentemente de 350 a 1000 g/mol, o ácido (met)acrílico esterificado, que son adecuados como grupos hidrófilos no iónicos. Los óxidos de alquilenos 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 monómeros (M4) que son grupos iónicos.

- 30 Las proporciones de los componentes de síntesis (M1) a (M6) pueden elegirse de manera que el copolímero (P) tenga un número de OH (DIN 53240) de 200 a 400 mg KOH/g, preferentemente de 250 a 300 mg KOH/g de sólidos. Con respecto a los poliéster polioles y/o policarbonato polioles (PO), se prefiere que la funcionalidad media de grupo hidroxilo sea al menos 2,5. Los poliéster polioles adecuados son los policondensados conocidos de poli (ti, tetra) oles y di-y también, cuando sea apropiado, ácidos poli (tri, tetra) carboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas.
- 35 En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también es posible usar el anhídrido policarboxílico correspondiente o los ésteres policarboxílicos correspondientes o alcoholes inferiores para preparar los poliésteres.

Los ejemplos de alcoholes adecuados son trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

- 40 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloro-ftálico, ácido maleico, ácidos fumáricos, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y ácido 2,2-dimetilsuccínico. Los posibles anhídridos de estos ácidos también son igualmente adecuados. Para los fines de la presente invención, en consecuencia, los anhídridos están abarcados por la expresión "ácido". También es posible usar ácidos monocarboxílicos tales como
- 45 ácido benzoico, ácido hexanocarboxílico o ácidos grasos, con la condición de que la funcionalidad media del poliol sea mayor de 2. Se prefieren los ácidos saturados alifáticos o aromáticos tales como ácido adípico o ácido isoftálico. En cantidades más pequeñas es posible usar ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico. Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse como reactantes cuando se prepara un poliéster poliol que tenga un
- 50 grupo hidroxilo terminal, incluyen ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutílico, ácido hidroxi-decanoico o ácido hidroxisteárico. Los ejemplos de lactonas adecuadas incluyen ϵ -caprolactona o butirólactona.

- Los policarbonatos que contienen hidroxilo que son adecuados pueden obtenerse haciendo reaccionar derivados de ácido carbónico, por ejemplo difenil carbonato, dimetil carbonato o fosgeno, con polioles. Los ejemplos incluyen etilenglicol, 1,2-y 1,3-propanodiol, 1,3-y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A pero también dioles modificados con lactona. El componente diol preferentemente contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol,
- 55

preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, con preferencia particular hacia aquellos que además de grupos OH terminales contienen grupos éter o grupos éster.

Para obtener la funcionalidad deseada de al menos 2 los policarbonato polioles incluye en ramificación a través de la incorporación de componentes polifuncionales, especialmente polioles de baja masa molecular. Los ejemplos de compuestos adecuados para este fin incluyen glicerol, trimetilolpropano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, trimetilolpropano, pentaeritritol, quitinol, marinitol y sorbitol, metilglucósido o 1,3,4,6-dianhidrohexitoles.

La preparación del copolímero (P), en principio, puede realizarse mediante procedimientos de polimerización por radicales libres convencionales en fase orgánica. El copolímero (P) preferentemente se prepara en una operación multietapa 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 se introduce en primer lugar una mezcla de monómero hidrófobo (M1), sin grupos ácido o con un bajo contenido de grupos ácido y, después, en un momento posterior en el tiempo en la polimerización, se introduce una mezcla de monómero más hidrófilo (MII) que contiene grupos ácido, conteniendo la mezcla de monómero más hidrófilo (MII) grupos ácido que no contienen monómeros del tipo (M1) y (M2).

La copolimerización se realiza en general de 40 a 180 °C, preferentemente de 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 también es posible usar iniciadores de peróxido en forma de una solución en disolventes orgánicos del tipo ya especificado.

La velocidad de adición del iniciador (I) en el procedimiento de la invención puede controlarse de manera que dure hasta el final de la alimentación del monómero (M) y las cantidades de disolvente en las etapas uno y dos se eligen para dar como resultado un contenido de disolvente orgánico de menos del 5 % en peso.

Las cantidades de ingredientes preferentemente se calculan de manera que den como resultado una relación en masa (V):(M) de 1:9 a 3:7 y (M1):(MII) de 9:1 a 6:4, con preferencia particular una relación en masa (V):(M) de 1,2:8,8 a 2:8 y (M1):(MII) de 8,5:11,5 a 7:3.

La polimerización por radicales libres puede realizarse en presencia de un disolvente o una mezcla disolvente/agua que se carga en el recipiente de reacción. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen cualquier disolvente que se conozca en la tecnología de pinturas, dándose preferencia a aquellos que se usan típicamente como disolventes en dispersiones 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 contemplada es del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso.

Es posible además preparar el copolímero por el procedimiento del documento EP-A 1 024 184, usando un copolímero hidrófobo como la carga inicial.

En lugar de un procedimiento de polimerización multietapa es igualmente posible realizar el procedimiento de la invención de forma continua (polimerización en gradiente), es decir, se añade una mezcla de monómeros con una composición cambiante, siendo las fracciones de monómero hidrófilo (con funcionalidad ácido) mayores hacia el final de la alimentación que al comienzo.

El peso molecular promedio en número (Mn) de los copolímeros (P) puede controlarse a través de una elección específica de los parámetros operativos, tales como la relación molar monómero/iniciador, por ejemplo, el tiempo de reacción o la temperatura, y está situado en general entre 500 g/mol y 30.000 g/mol, preferentemente entre 1000 g/mol y 15.000 g/mol, más preferentemente entre 1500 g/mol y 10.000 g/mol. El contenido de grupo hidroxilo de los copolímeros (P) en porcentajes es preferentemente del 1 al 5 % en peso, preferentemente del 1,5 % al 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 ácido presentes se convierten al menos proporcionalmente en su forma de 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 sódico o hidróxido potásico, por ejemplo.

Son ejemplos de aminas adecuadas 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 las mezclas también es posible, proporcionalmente, usar amoníaco. Se prefieren particularmente trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y etildiisopropilamina.

Se añaden agentes neutralizantes en cantidades tales que en total el grado teórico de neutralización [de los grupos ácidos] es del 40 % al 150 %, preferentemente del 60 % al 120 %. El grado de neutralización, en este caso, es la relación de grupos básicos añadidos del componente neutralizante a las funciones ácidas del copolímero. El pH de

la dispersión acuosa del copolímero de la invención generalmente es de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 9.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a ciertas realizaciones y otros aspectos. Pueden combinarse libremente a menos que el contexto claramente indique otra cosa. Adicionalmente, el uso del plural en relación con los monómeros cuando se describe la presente invención no implica que necesariamente haya más de un tipo de monómero bajo una de las presentes denominaciones.

En una realización de la dispersión de acuerdo con la invención la mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) no comprende: (M2) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos. Los ejemplos para estos monómeros que deben evitarse 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.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención el copolímero (P) tiene un contenido de grupo hidroxilo de ≥ 5 % en peso a ≤ 15 % en peso, preferentemente de ≥ 7 % en peso a ≤ 10 % en peso. El contenido de grupo hidroxilo puede calcularse dividiendo el número de hidroxilo (DIN 53240) por 33.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención los polioles (PO) tienen un contenido de grupo hidroxilo de ≥ 15 % en peso a ≤ 35 % en peso, preferentemente de ≥ 20 % en peso a ≤ 30 % en peso. El contenido de grupo hidroxilo puede calcularse dividiendo el número de hidroxilo (DIN 53240) por 33.

En otra realización de la dispersión de acuerdo con la invención los polioles (PO) son poliéster polioles obtenidos de la reacción de un alcohol al menos trifuncional con una lactona. Se obtiene un poliol más preferido a partir de trimetilolpropano y ϵ -caprolactona. Por ejemplo, trimetilolpropano y ϵ -caprolactona pueden hacerse reaccionar en una relación en peso de $\geq 60:40$ a $\leq 80:20$, preferentemente $\geq 68:32$ a $\leq 72:28$. Opcionalmente, la reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador.

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

(M1) es (met)acrilato de isobornilo

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

(M4) es ácido (met)acrílico

(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), (M3), (M4) y (M5) se usan en las siguientes cantidades:

(M1) de ≥ 5 % en peso a ≤ 25 % en peso (preferentemente de ≥ 10 % en peso a ≤ 20 % en peso)

(M3) de ≥ 25 % en peso a ≤ 45 % en peso (preferentemente de ≥ 30 % en peso a ≤ 40 % en peso)

(M4) de ≥ 1 % en peso a ≤ 10 % en peso (preferentemente de ≥ 2 % en peso a ≤ 5 % en peso)

(M5) de ≥ 25 % en peso a ≤ 45 % en peso (preferentemente de ≥ 30 % en peso a ≤ 40 % en peso)

y los polioles (PO) en cantidades de ≥ 5 % en peso a ≤ 20 % en peso (preferentemente de ≥ 8 % en peso a ≤ 15 % en peso),

basado en el peso total de los sólidos en la dispersión, sumando las cantidades hasta ≤ 100 % en peso.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para producir una dispersión de acuerdo con la invención, que comprende la etapa de polimerizar por radicales libres una mezcla de monómeros (M) que comprende:

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

(M3) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad hidroxilo

(M4) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo

(M5) ésteres (met)acrílicos sin hidroxilo ni carboxilo que tienen radicales hidrocarburo C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinilaromáticos

en la que la mezcla comprende además polioles (PO) seleccionados del grupo de poliéster polioles y/o policarbonatos polioles, teniendo los polioles una funcionalidad media de grupo hidroxilo de al menos 2.

En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención los polioles (PO) son poliéster polioles obtenidos de las reacción un alcohol al menos trifuncional con una lactona. Se obtiene un poliol muy preferido a partir de trimetilolpropano y ϵ -caprolactona. Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar trimetilolpropano y ϵ -caprolactona en una relación en peso de $\geq 60:40$ a $\leq 80:20$, preferentemente $\geq 68:32$ a $\leq 72:28$. Opcionalmente la reacción puede tener lugar en presencia de un catalizador.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención:

(M1) es (met)acrilato de isobornilo

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

(M4) es ácido (met)acrílico

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

Se prefiere que los monómeros (M1), (M3), (M4) y (M5) se usen en las siguientes cantidades:

(M1) de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso (preferentemente de $\geq 10\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso)

(M3) de $\geq 25\%$ en peso a $\leq 45\%$ en peso (preferentemente de $\geq 30\%$ en peso a $\leq 40\%$ en peso)

(M4) de $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso (preferentemente de $\geq 2\%$ en peso a $\leq 5\%$ en peso)

(M5) de $\geq 25\%$ en peso a $\leq 45\%$ en peso (preferentemente de $\geq 30\%$ en peso a $\leq 40\%$ en peso)

y los polioles (PO) en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso (preferentemente $\geq 8\%$ en peso a $\leq 15\%$ en peso),

basado en el peso total de los sólidos en la dispersión, sumando las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.

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

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

Se da preferencia particular al uso de poliisocianatos de baja viscosidad de la clase mencionada anteriormente basados en isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Opcionalmente, estos pueden también estar hidrofílicos.

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

Los copolímeros de la invención generalmente son lo suficientemente hidrófilos que incluso las resinas del reticulante hidrófobo pueden dispersarse sin emulsionantes adicionales. Sin embargo, esta no es la regla de uso para emulsionantes externos.

Los poliisocianatos solubles o dispersables en agua pueden obtenerse, por ejemplo, por modificación de grupos carboxilato, sulfonato y/u óxido de polietileno y/o grupos óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Los poliisocianatos pueden hacerse hidrófilos, por ejemplo, mediante la reacción con cantidades subestequiométricas de alcoholes de poliéter monohídricos, hidrófilos. La preparación de poliisocianatos hidrofílicos de la clase descrita por ejemplo en el documento EP-A 0 540 985 (p. 3, 1.55 a p. 4, 1.5). También son muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato que se describen en el documento EP-A 959 087 (p. 3, 1.39 a 51), que se preparan haciendo reaccionar poliisocianatos de bajo contenido de monómero con alcoholes de poliéter y óxido de polietileno en condiciones de alofanización. Asimismo, también son adecuadas las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua descritas en el documento DE-A 100 078 21 (p. 2, 1.66 a p. 31.5), que están basadas en triisocianatononano. Son de particular adecuabilidad y preferencia los poliisocianatos hidrofílicos con grupos iónicos, especialmente grupos sulfonato, de la clase descrita en el documento DE-A 100 24 624 (p. 3 11.13 a 33), por ejemplo.

Por supuesto, también es posible en principio el uso de mezclas de diferentes resinas reticulantes.

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

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 reticulantes que contienen el grupo isocianato (X).

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

5 Los materiales de revestimiento que comprenden las dispersiones acuosas secundarias de la invención pueden aplicarse a cualquier sustrato deseado, siendo ejemplos madera, metal, plástico, papel, cuero, tejidos, fieltro, 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 acuosos para producir revestimientos sobre sustratos absorbentes tales como madera o sustratos minerales de poros abiertos, por ejemplo. Un sustrato preferido es madera.

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

Pueden usarse materiales de revestimiento tal cual o en combinación con otros auxiliares y adyuvantes conocidos de la tecnología de revestimiento tales como cargas y pigmentos, por ejemplo.

15 Los materiales de revestimiento que comprenden las dispersiones secundarias de la invención pueden aplicarse de maneras conocidas tal como por dispersión, vertido, revestimiento con cuchilla, inyección, pulverización, revestimiento por centrifugación, laminado o inmersión, por ejemplo.

La presente invención se describirá mediante los siguientes ejemplos, sin desear que quede limitada a los mismos.

Glosario:

Dowanol® PnB:	n-butil éter de propilenglicol
Peroxan® DB:	peróxido de di-terc-butilo
Bayhydur® XP 2451	poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI
Bayhydur® XP 2655	poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI
Bayhydur® XP 2487/1	poliisocianato alifático hidrófilo basado en HDI
Desmodur® 3900	resina de poliisocianato alifático de baja viscosidad basado en HDI
Butoxyl®	acetato de 3 metoxi-n-butilo

20 Se realizaron ensayos de dureza con péndulo de acuerdo con DIN EN ISO 1522, de brillo de acuerdo con ISO 2813/ DIN 67530 y de turbidez de acuerdo con ISO 13803. Los contenidos de sólidos se determinaron como se especifica en DIN-EN ISO 3251.

Ejemplo1:

25 Se preparó un poliéster polioli a partir de 9466 g (70,12 % en peso) de trimetilolpropano, 4034 g (29,88 % en peso) de ε-caprolactona y 6,75 g (0,05 % en peso) de Desmorapid® Z (catalizador de dilaurato de dibutilestaño). El polioli resultante tenía una viscosidad (23 °C, VT 500) de 4524 mPa s (17,93/s), un número de ácido (DIN 53402) de 0,7 mg KOH/g, un número de OH (DIN 53240) de 881 mg KOH/g y un contenido de OH del 26,7 % en peso.

Ejemplo2.1:

Se preparó una dispersión de copolímero de poliacrilato usando los siguientes componentes:

	Componente	Cantidad [g]
Parte 1	Poliol del ejemplo 1	1220
	Dowanol® PnB	605
Parte 2	Peroxan® DB	45
	Dowanol® PnB	49
Parte 3	Metacrilato de metilo	1105
	Metacrilato de hidroxietilo	2150
	Metacrilato de n-butilo	510
	Acrilato de n-butilo	640
	Metacrilato de isobornilo	1705
	Monoacrilato de butanodiol	718
	Estireno	604

(continuación)

Parte 4	Peroxan® DB	116
	Dowanol® PnB	123
Parte 5	Monoacrilato de butanodiol	368
	Metacrilato de metilo	416
	Metacrilato de hidroxietilo	569
	Acrilato de n-butilo	464
	Ácido acrílico	
Parte 6	Peroxan® DB	39
	Dowanol® PnB	89
Parte 7	Trietanolamina	280
	N,N-dimetiletanolamina	56
	Total	6636
Parte 8	Agua desionizada	6620
	Total	12956

Ejemplo 2.2:

Se preparó una dispersión de copolímero de poliacrilato usando los siguientes componentes:

	Componente	Cantidad [g]
Parte 1	Poliol del ejemplo 1	1350
	Dowanol® PnB	610
Parte 2	Peroxan® DB	38
	Dowanol® PnB	45
Parte 3	Metacrilato de metilo	1165
	Metacrilato de hidroxietilo	2190
	Metacrilato de n-butilo	560
	Acrilato de n-butilo	610
	Metacrilato de isobornilo	1650
	Monoacrilato de butanodiol	758
	Estireno	635
Parte 4	Peroxan® DB	98
	Dowanol® PnB	103
Parte 5	Monoacrilato de butanodiol	338
	Metacrilato de metilo	476
	Metacrilato de hidroxietilo	536
	Acrilato de n-butilo	435
	Ácido acrílico	
Parte 6	Peroxan® DB	65
	Dowanol® PnB	98
Parte 7	Trietanolamina	230
	N,N-dimetiletanolamina	78
	Total	6636

(continuación)

Parte 8	Agua desionizada	6620
	Total	12956

La parte 1 se cargó a un reactor de 30 l con agitador, condensador de reflujo, medición de temperatura y aparato de alimentación de monómero (embudo de goteo) y se cubrió con una corriente moderada de nitrógeno durante 1 hora. El lote después se calentó a 130 °C con agitación. Una vez alcanzada la temperatura, la parte 2 se añadió durante el transcurso de 20 minutos. Inmediatamente después, en paralelo, las partes 3 y 4 se introdujeron durante 4,5 horas, opcionalmente con enfriamiento. Una vez completada la adición, el lote se mantuvo a 138 °C durante 0,5 horas. Posteriormente, las partes 5 y 6 se introdujeron durante 1,5 horas. Posteriormente, el lote se mantuvo a 138 °C durante una hora, después se enfrió a 120 °C. La presión se bajó por debajo de 2,5 bar y se tomó una muestra de 6000 g. Después del enfriamiento a 95 °C se añadió la parte 7 y la mezcla se agitó durante 30 minutos. La parte 8 se añadió durante el transcurso de 20 minutos para realizar la dispersión, seguido de agitación a 75 °C durante 2 horas.

La muestra tomada antes de la adición de la parte 7 tenía un contenido de sólidos del 92,5 % en peso, un contenido de OH (calculado a partir del número de OH de acuerdo con DIN 53240) del 7,1 % en peso según se suministra y del 8,4 % en peso en una forma al 100 %.

Ejemplo 3: ensayo de aplicación

Se prepararon formulaciones de revestimiento usando los siguientes componentes, estando las cantidades dadas en partes en peso:

Componente A	Comp. 1	Comp. 2	3-1
Bayhydrol® XP 2750	71,94		
Bayhydrol® XP 2695		64,84	
Dispersión del ejemplo 2.1			51,57
BYK® 349	0,15	0,15	0,15
BYK® 378	0,35	0,35	0,35
Agua	0,33	4,34	10,17
Total	72,77	69,68	62,24
Componente B			
Bayhydur® XP 2655	19,24	23,23	27,59
Butoxilo	7,99	7,09	10,17
Total	27,23	30,32	37,76
Conc. endurecedor en % en peso	70,7	76,6	73,1
Co-disolvente en % en peso	8,0	12,0	12,0
Relación NCO/OH	1,5	1,5	1,5
Contenidos sólidos	50,0 %	50,0 %	50,0 %
Relación de mezcla A/B	2,67	2,30	1,65

Los revestimientos se aplicaron a 23 °C y una humedad relativa del 45 % usando una boquilla de 1,4 mm y se sometieron a los siguientes ensayos:

	Comp. 1	Comp. 2	3-1
Revestimiento helicoidal			
Espesor de película en µm	42	48	68
Brillo 20°/turbidez	80/90	87/14	87/12
Brillo			
Dureza de péndulo 7 d TA	64	124	145
Dureza de péndulo 14 d TA	80	145	161

Además, la exposición a luz UV-B mostró un buen rendimiento después de 1000 horas de revestimiento de acuerdo con la invención cuando se comparó con los ejemplos comparativos 1 y 2.

Ejemplo 4: ensayo de aplicación

- 5 Se prepararon formulaciones de revestimiento usando la dispersión del ejemplo 2.1 y diversos poliisocianatos. Después del secado las películas resultantes se trataron con H₂SO₄ al 30 % y se ensayó la resistencia química:

Poliisocianato	Condiciones de secado	24 h	48 h
Bayhydrol® XP 2451	Temperatura ambiente	3/2	2/0
Bayhydrol® XP 2451	60 °C, envejecimiento	4/2	4/2
Bayhydrol® XP 2655	Temperatura ambiente	5/2	3/2
Bayhydrol® XP 2655	60 °C, envejecimiento	5/2	5/2
Desmodur® N 3900	Temperatura ambiente	4/2	2/2
Desmodur® N 3900	60 °C, envejecimiento	4/2	4/2

Esquema de calidades:

- 10 Primera calidad: aspecto de la película después de la retirada de la torunda de algodón y limpieza. 5 = sin cambios visibles; 4 = ligero brillo o cambios de color; 3 = cambios de color fácilmente visibles, mate; 2 = fuertes cambios de color, ligeros cambios en la superficie (hinchado); 1 = la superficie ha cambiado o el material de la superficie se ha destruido parcialmente o el algodón se pega a la superficie; 0 = película destruida (puede quitarse).

Segunda calidad: aspecto de la película después del rayado con la uña del dedo. 2 = sin cambio visible; 1 = puede rayarse; 0 = puede rayarse completamente.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa secundaria de copolímero 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
- 5 (M3) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad hidroxilo
 - (M4) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo
 - (M5) ésteres (met)acrílicos sin hidroxilo ni carboxilo que tienen radicales hidrocarburo C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinilaromáticos,
- 10 **caracterizado porque** la mezcla comprende además polioles (PO) seleccionados del grupo de poliéster polioles y/o policarbonato polioles, teniendo los polioles una funcionalidad media de grupo hidroxilo de al menos 2.
 2. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres (M) no comprende:
 - (M2) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alifáticos.
 - 15 3. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (P) tiene un contenido de grupo hidroxilo de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 15\%$ en peso.
 4. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los polioles (PO) tienen un contenido de grupo hidroxilo de $\geq 15\%$ en peso a $\leq 35\%$ en peso.
 5. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los polioles (PO) son poliéster polioles obtenidos de la reacción de un alcohol al menos trifuncional con una lactona.
 - 20 6. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la dispersión acuosa comprende además al menos uno o más compuestos de elementos de los subgrupos 5 y/o 6 de la tabla periódica en los que el elemento particular tiene un estado de oxidación de al menos +4.
 7. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:
 - (M1) es (met)acrilato de isobornilo
 - 25 (M3) es (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o mono(met)acrilato de butanodiol
 - (M4) es ácido (met)acrílico
 - (M5) es estireno, (met)acrilato de metilo y/o (met)acrilato de n-butilo.
 8. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los monómeros (M1), (M3), (M4) y (M5) se usan en las siguientes cantidades:
 - 30 (M1) de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso
 - (M3) de $\geq 25\%$ en peso a $\leq 45\%$ en peso
 - (M4) de $\geq 1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso
 - (M5) de $\geq 25\%$ en peso a $\leq 45\%$ en peso
 - y los polioles (PO) en cantidades de $\geq 5\%$ en peso a $\leq 20\%$ en peso,
 - 35 en base al peso total de los sólidos en la dispersión, sumando las cantidades dadas hasta $\leq 100\%$ en peso.
 9. Un procedimiento de producción de una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende la etapa de polimerizar por radicales libres una mezcla de monómeros (M) que comprende:
 - (M1) ésteres cicloalifáticos de ácido acrílico y/o metacrílico
 - (M3) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad hidroxilo
 - 40 (M4) monómeros polimerizables por radicales libres con funcionalidad carboxilo
 - (M5) ésteres (met)acrílicos sin hidroxilo ni carboxilo que tienen radicales hidrocarburo C1 a C12 en el resto alcohol y/o vinilaromáticos

caracterizado porque la mezcla comprende además polioles (PO) seleccionados del grupo de poliéster polioles y/o policarbonato polioles, teniendo los polioles una funcionalidad media de grupo hidroxilo de al menos 2.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los polioles (PO) son poliéster polioles obtenidos de la reacción de un alcohol al menos trifuncional con una lactona.

5 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que:

(M1) es (met)acrilato de isobornilo

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

(M4) es ácido (met)acrílico

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

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 acuosos de poliuretano de dos componentes en combinación con reticulantes (X).

15 14. Un material de revestimiento acuoso de poliuretano de dos componentes que comprende una dispersión de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 y reticulantes que contienen el grupo isocianato (X).

15. El material de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que los reticulantes (X) comprenden diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de difenilmetano y/u oligómeros o productos de reacción de diisocianato de hexametileno y/o difenilmetano.