



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 712**

51 Int. Cl.:
C08F 283/06 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05706886 .8**
96 Fecha de presentación : **14.01.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1711545**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Dispersiones con funcionalidad OH de bajo contenido en disolvente II.**

30 Prioridad: **27.01.2004 DE 10 2004 003 894**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Melchiors, Martin;**
Münzmay, Thomas;
Stingl, Thomas;
Ottensmann, Hartmut y
Gewiss, Heinz-Dietmar

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 309 712 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 con funcionalidad OH de bajo contenido en disolvente II.

La invención se refiere a dispersiones de aglutinante con funcionalidad hidroxil, acuosas, con bajo contenido en disolvente basadas en copolimerizados con funcionalidad hidroxil, a un procedimiento para la preparación de tales aglutinantes, combinaciones de aglutinantes basadas en estos y al uso de aglutinantes en barnices.

Se conoce el uso de aglutinantes que se pueden diluir en agua en sistemas de recubrimiento (Paint & Resin 12/83, página 34 y siguientes, documentos DE-A 3209421, EP-A 95263, EP-A 105293, EP-A 133949, EP-A 288763 y bibliografía ahí citada) basados en copolímeros. Estos contienen sin embargo por lo general emulsionantes para la estabilización y/o mayores proporciones de co-disolventes orgánicos.

A este respecto normalmente los emulsionantes influyen negativamente en las propiedades de los barnices o de los recubrimientos como, por ejemplo, higroestabilidad, óptica de la película (brillo), capacidad de pigmentación.

El uso de mayores cantidades de disolventes orgánicos no es deseable por motivos ecológicos. Sin embargo no se debe evitar para asegurar en la fabricación de polimerizado una agitación y evacuación del calor suficientes de la mezcla de reacción así como un grado mínimo de llenado determinado del reactor. Adicionalmente los disolventes orgánicos en agentes de recubrimiento acuosos conducen a efectos ventajosos como estabilidad al almacenamiento, humectación de pigmento, óptica de película y nivelación mejorados.

Una reducción posterior condicionada por el procedimiento de disolventes contenidos de copolimerizados o dispersiones está relacionada con elevados gastos de equipos y energía y por tanto también con elevados costes, de modo que se existe la necesidad en dispersiones de polimerizado acuosas, en las que en su preparación se pueda prescindir ampliamente del uso de disolventes orgánicos sin que se de un empeoramiento de las propiedades técnicas de uso.

Las dispersiones de copolimerizado que se deben endurecer con una reacción química, por ejemplo, con una resina aminoplástica, un poliisocianato bloqueado o un poliisocianato, deben contener una cantidad determinada en grupos reactivos, por ejemplo, grupos hidroxil. Estos grupos se aplican por lo general con el uso conjunto de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxil en la copolimerización en el copolímero. Sin embargo estas materias primas son muy caras en comparación con los ésteres de ácido (met)acrílico no funcionalizados o también con estireno. Además se deben usar frecuentemente también grandes cantidades de estas materias primas en comparación con copolimerizados disueltos orgánicos para compensar con una mayor densidad de reticulación la hidrofilia de las películas de barniz.

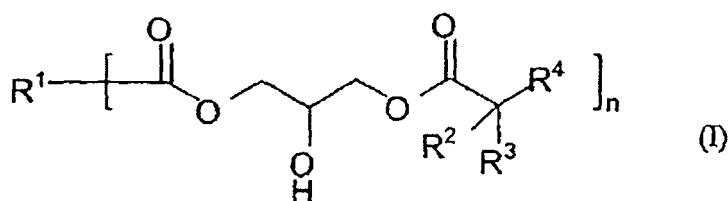
El documento US 6251985 describe composiciones de recubrimientos acuosas con un poliol A y un poliisocianato B, que reaccionan entre ellos. Para la preparación del componente poliol A se puede usar entre un monoepóxido distinto como Cadura® E10, que se incorpora en el poliol A.

El documento US 6139918 describe dispersiones acuosas para fines de recubrimiento con un componente poliol A y un componente poliisocianato B. El poliéster formado a partir de estos componentes se puede hacer reaccionar para la incorporación de grupos hidroxilo con Cardura® E10.

El documento US 5472999 describe dispersiones de resina acuosas, que contienen como componente principal una resina de epóxido/poliamina modificada con acrilato. Esta está constituida por una resina de bisfenol/epoxi con dos grupos epoxi.

El documento EP-A 0758007 muestra una forma para la preparación de dispersiones secundarias de copolimerizado con funcionalidad hidroxil que impiden sobradamente el uso de disolventes en la polimerización. Según este documento se reemplazan los disolventes usados normalmente total o parcialmente con poliéteres con funcionalidad hidroxil. Los poliéteres con funcionalidad hidroxil permanecen como diluyentes reactivos en la dispersión secundaria y reaccionan con la reticulación posterior con isocianatos o isocianatos bloqueados con formación uretano. Por tanto estos no contribuyen a los COV. Como desventaja en estos productos se evidencia su mala estabilidad.

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar dispersiones de copolimerizados acuosas con contenido bajo en disolvente y alto nivel de estabilidad de las películas de barniz basadas en copolimerizados con funcionalidad hidroxil, si se usan como diluyentes reactivos componentes con funcionalidad hidroxil de fórmula (I):



ES 2 309 712 T3

en la que

R^1 es un resto alifático, aralifático o aromático con 1 a 18 átomos de carbono,

5 R^2 es H o CH_3 ,

R^3, R^4 son restos alifáticos iguales o diferentes con 1 a 7 átomos de carbono y

n es 1 a 4.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado, en las que se polimerizan radicalmente

15 A) una o varias mezclas de monómero de vinilo que contienen

a) ésteres de ácido (met)acrílico libres de grupos OH y/o aromatos de vinilo,

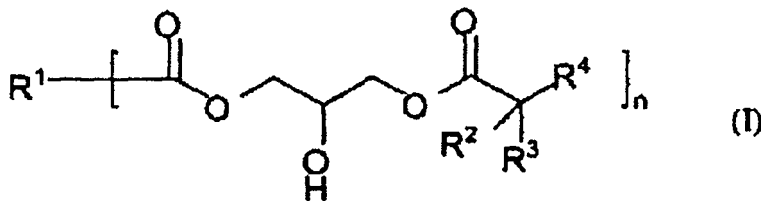
20 b) monómeros de vinilo con funcionalidad hidroxil o ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxil,

c) monómeros con capacidad de copolimerización radical, iónicos y/o potencialmente iónicos, así como

25 d) dado el caso otros monómeros con capacidad de polimerización radical distintos de los compuestos de los compuestos de componentes a) a c)

en presencia de

e) compuestos de fórmula (I)



40 en la que

R^1 es un resto alifático, aralifático o aromático con 1 a 18 átomos de carbono,

R^2 es H o CH_3 ,

45 R^3, R^4 son restos alifáticos iguales o diferentes con 1 a 7 átomos de carbono y

n es 1 a 4,

y a continuación el copolimerizado así obtenido

50 B) antes o después de la adición de un agente de neutralización

55 C) se dispersa en agua, añadiéndose el agente de neutralización en B) en cantidades tales que esté presente en suma un grado de neutralización teórico de 40 a 150%.

Además es un objeto adicional de la invención las dispersiones de copolimerizado acuosas que se pueden obtener según el procedimiento descrito previamente.

60 Como monómeros del componente a) se usan acrilatos y metacrilatos (en lo sucesivo designados como (met)acrilatos con 1 a 18 átomos de carbono en la proporción alcohol del grupo éster. Esta proporción de alcohol puede ser lineal, ramificada o cicloalifática.

65 Por ejemplo, son adecuados como monómeros de los componentes a) (met)acrilato de metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, t-butilo, los isómeros pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo o ciclohexilo, trimetilciclohexilo e isobomilo.

ES 2 309 712 T3

Además se pueden usar en a) también metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilamida, acrilonitrilo, viniléter, metacrilonitrilo, acetato de vinilo; estirenos y viniltoluenos dado el caso sustituidos.

5 Igualmente es posible el uso de mezclas discrecionales de los compuestos citados previamente en el componente a).

10 En el componente b) se pueden usar monómeros que contienen grupos OH, etilénicamente insaturados como, por ejemplo, ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, preferiblemente (met)acrilatos de hidroxialquilo con 2 a 12, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo.

Ejemplos de tales compuestos son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, los (met)acrilatos de hidroxipropilo isoméricos, (met)acrilatos de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo así como los (met)acrilatos de hidroxihexilo isoméricos.

15 Con (met)-acrilatos se entienden en el marco de la presente invención tanto los acrilatos en cuestión como también los metacrilatos.

20 Igualmente en b) se pueden usar monómeros con funcionalidad hidroxil polimerizables, modificados con óxidos de alquileo o de cadena prolongada con un peso molecular numérico medio ≤ 3000 g/mol, preferiblemente ≤ 500 g/mol. Como óxidos de alquileo se pueden usar para este fin preferiblemente óxido de etileno, propileno o butileno individualmente o en mezclas.

25 Como monómeros con capacidad de copolimerización radicalica iónicos y/o potencialmente iónicos del componente c) se pueden usar monómeros olefinicamente insaturados con grupos ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, β -carboxietilacrilato, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido del ácido maleico, ácido itacónico o ácidos o anhídridos dibásicos de éster monoalquílico como, por ejemplo, éster monoalquílico del ácido maleico, se prefieren ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

30 Además son adecuados como compuestos del componente c) también compuestos con capacidad de polimerización radicalica insaturados con grupos fosfato o fosfonato o sulfónico o sulfonato como, por ejemplo, los que se describen en el documento WO-A 00/39181 (página 8, fila 13 a página 9 fila 19), de forma particular ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

35 Se pueden usar de forma opcional también otros monómeros con capacidad de copolimerización radicalica como compuestos del componente d). Estos pueden ser, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato y/o monómeros de vinilo difuncionales o de funcionalidad superior como, por ejemplo, di(met)acrilato de hexanodiol o divinilbenceno. Adicionalmente es posible la adición de compuestos de efecto hidrofílicante no iónicos, con capacidad de polimerizarse, como acrilatos de polialquilenoxidoéter con funcionalidad hidroxil.

40 Las relaciones de cantidades de los componentes constitutivos a) a d) se seleccionan de forma típica de modo que resulte un índice de OH de 12 a 200 mg de KOH/g, preferiblemente de 25 a 150 mg de KOH/g y con especial preferencia de 50 a 150 mg de KOH/g de materia sólida y un índice de acidez de 0 a 50 mg de KOH/g, preferiblemente de 10 a 30, con especial preferencia de 15 a 25 mg de KOH/g de materia sólida.

45 Se prefieren, referido al copolimerizado, de 50 a 85% en peso de componente a), del 15 al 40% en peso de componente b), del 0,5 al 5% en peso de componente c) y del 0 al 34,5% en peso de componente d), de modo que se obtienen copolimerizados que responden a los datos previos en lo relativo al índice de OH y de acidez.

Se prefieren usar en e) compuestos de fórmula (I), en donde

50 R^1 de 2 a 6 átomos de carbono y

R^3, R^4 contiene de 1 a 7 átomos de carbono,

55 R^2 es H o CH_3 y

n es 1 a 4.

Se prefiere usar especialmente en e) compuestos de fórmula (I), en donde

60 R^1 de 2 a 4 átomos de carbono y

R^3, R^4 contiene de 1 a 7 átomos de carbono,

65 R^2 es CH_3 y

n es 2.

ES 2 309 712 T3

Como componente e) se tienen en cuenta, por ejemplo, los productos de reacción de ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos (e1)) con ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos o aromáticos (e2)).

5 Son compuestos preferidos del componente e1) para este caso ésteres de glicidilo del ácido versático, que se pueden obtener, por ejemplo, como Cardura® E10P de Resolution BV, Países Bajos.

10 Son compuestos preferidos del componente e2) para este caso ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido araquínico, ácido succínico, ácido lignincérico o ácidos monocarboxílicos insaturados como ácido oleico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido ricinoleico o ácidos monocarboxílicos aromáticos como ácido benzoico, ácidos di- o policarboxílicos alifáticos como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido nonanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácidos grasos diméricos, que se pueden obtener mediante dimerización de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos di- o 15 policarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido tetrahidrof-tálico, ácido hexahidroftálico o ácido trimelítico. Evidentemente se pueden usar también mezclas de los compuestos citados en el componente e2).

20 Se prefiere con especial preferencia el uso de ésteres de glicidilo del ácido versático como e1) en combinación con ácidos monocarboxílicos alifáticos como ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquínico y ácido behénico y ácidos monocarboxílicos insaturados como ácido oleico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido ricinoleico así como ácidos dicarboxílicos como ácido succínico y adípico o los ácidos ftálicos isoméricos como e2). Se prefiere usar especialmente en e2) ácido adípico.

25 La preparación de los compuestos del componente e) a partir de los componentes e1) y e2) se puede realizar antes o simultáneamente a la polimerización radicalica de los monómeros insaturados a) a d).

30 Las temperaturas se encuentran a este respecto de forma típica en 50 a 200°C, preferiblemente de 90 a 140°C. Se prefiere realizar la preparación de los compuestos del componente e) de e1) y e2) antes de la polimerización radicalica de los componentes insaturados a) a d).

La cantidad del componente e) en relación a la suma de las cantidades de a) a e) es de forma típica del 5 al 60% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso y con especial preferencia del 15 al 30% en peso.

35 La forma de proceder para la polimerización de los monómeros insaturados es habitual para el especialista en la técnica. De forma típica se disponen a tal fin en un recipiente de reacción el diluyente reactivo e) o los componentes para formación del diluyente reactivo e1) y e2) y se polimerizan los monómeros insaturados con uso de un iniciador por radicales.

40 Dado el caso se tienen en cuenta disolventes orgánicos adicionales en cantidades subordinadas. Son disolventes adyuvantes adecuados disolventes discrecionales conocidos de la tecnología de barnices como, por ejemplo, alcoholes, éteres, alcoholes que contienen grupos éter, ésteres, cetonas, N-metilpirrolidona o hidrocarburos no polares o mezclas de estos disolventes. Los disolventes se usan en cantidades tales que su contenido en la dispersión preparada es del 0 al 5% en peso. En caso que se requiera se pueden separar los disolventes usados con una destilación de nuevo parcialmente. Sin embargo en una forma de realización preferida se requiere el uso de disolventes orgánicos 45 adicionales.

La copolimerización se lleva a cabo por lo general a 40 a 200°C, preferiblemente de 60 a 180°C, con especial preferencia de 80 a 160°C.

50 Como iniciadores para la reacción de polimerización son adecuados peróxidos orgánicos como peróxido de di-terc-butilo o hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo y compuestos azo como nitrilo de ácido azodiisobutírico (AIBN). Las cantidades de iniciador usadas dependen del peso molecular deseado. Por motivos de seguridad de proceso y de fácil manipulación se pueden usar iniciadores de peróxido también como solución en disolventes orgánicos adecuados del tipo citado anteriormente.

55 En una forma de realización preferida del procedimiento se realiza una adición de dos etapas y polimerización de monómeros insaturados del tipo citado previamente en presencia del componente e). A este respecto se prepara en una primera etapa (I) un copolimerizado con funcionalidad hidroxil con un índice de OH de 12 a 200 mg de KOH/g de materia sólida y un índice de acidez de 0 a 50 mg de KOH/g de materia sólida constituido por el 55 al 90% en peso del componente a), del 2,5 al 50% en peso del componente b), del 0 al 6,5% en peso del componente c) y del 0 al 42,5% en peso del componente d). En una etapa siguiente (II) se prepara en la mezcla de reacción obtenida de la etapa (I) un polimerizado adicional de monómeros de los componentes a) a d), en donde este polimerizado presenta un índice de OH de 20 a 200 mg de KOH/g de materia sólida y un índice de acidez de 50 a 200 mg de KOH/g de materia sólida. El polimerizado de la etapa (II) se compone a este respecto del 45 al 80% del componente a), del 5 al 50% en peso 65 del componente b), del 6,5 al 25% en peso del componente c) y del 0 al 43,5% en peso del componente d). Los datos en % de la composición de polimerizado se adicionan a cada polimerizado hasta el 100% en peso. Las cantidades de monómero de ambas preparaciones de polimerizado se seleccionan a este respecto de forma que la relación en masa del polimerizado de la etapa (I) a la etapa (II) son de 10:1 a 1:2, preferiblemente de 6:1 a 2:1.

En lugar de un procedimiento de polimerización en varias etapas es igualmente posible llevar a cabo el proceso de forma continua (polimerización en gradientes), es decir, se añade una mezcla de monómero según la composición del o de los copolimerizados A) de otra composición, en donde preferiblemente las proporciones de monómero hidrófilo según los componentes c) y dado el caso d) hacia el final del proceso son mayores que al comienzo.

Los copolimerizados que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan pesos moleculares M_n numéricos medios de 500 a 30000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 15000 g/mol, con especial preferencia de 1500 a 10000 g/mol.

Antes, durante o después de la dispersión de los copolimerizados A) con funcionalidad hidroxil en agua (etapa C)) se transforman los grupos ácido presentes al menos parcialmente mediante adición de agentes de neutralización adecuados en su forma de sal (etapa B)). Como agentes de neutralización son adecuadas aminas orgánicas o bases inorgánicas solubles en agua como, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos metálicos solubles.

Son ejemplos de aminas adecuadas N-metilmorfolina, trietilamina, etildiisopropilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metildictanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, butanolamina, morfolina, 2-atrinometil-2-metil-propanol o isoforondiamina. En mezclas se puede usar también proporcionalmente amoníaco. Se prefieren especialmente trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y etildiisopropilamina.

Los agentes de neutralización se añaden en B) en cantidades tales que en suma presentan un grado de neutralización teórico [de los grupos ácido] del 40 al 150%, preferiblemente del 60 al 120%. El grado de neutralización teórico se entiende a este respecto como relación de grupos básicos añadidos del componente de neutralización de B) a funciones ácidas del copolimerizado según la composición bruta. El valor del pH de la dispersión de aglutinante acuosa de acuerdo con la invención es de 6 a 10, preferiblemente de 6,5 a 9.

Las dispersiones de aglutinante con funcionalidad hidroxil acuosas de acuerdo con la invención presentan un contenido en cuerpos sólidos del 25 al 70% en peso, preferiblemente del 35 al 60% en peso, con especial preferencia del 50 al 59% en peso, así como un contenido en disolventes orgánicos del 0 al 12% en peso, preferiblemente del 1 al 3,5% en peso.

Las dispersiones de aglutinante de acuerdo con la invención se pueden procesar dando agentes de recubrimiento acuosos. Mediante combinación con reticulantes se pueden preparar a este respecto, según cada reactividad o dado el caso bloqueo del reticulante, tanto barnices de un componente como también barnices de dos componentes. Con barnices de un componente en el sentido de la presente invención se entienden a este respecto agentes de revestimiento, en los que el componente aglutinante y componente reticulante se pueden conservar juntos, sin que tenga lugar una reacción de reticulación de forma sensible o perjudicialmente para la aplicación posterior. La reacción de reticulación tiene lugar en primer lugar con aplicación después de una activación del reticulante. Esta activación puede provocarse, por ejemplo, con aumento de la temperatura. Con barnices de dos componentes en el sentido de la presente invención se entienden agentes de recubrimiento en los que componentes aglutinantes y componentes reticulantes debido en su alta reactividad se deben conservar en recipientes separados. Ambos componentes se mezclan en primer lugar poco antes de la aplicación y reaccionan luego en general sin activación adicional. Para la aceleración de la reacción de reticulación se pueden usar también catalizadores o aplicar temperaturas superiores.

Por tanto son objeto de la presente invención también agentes de recubrimiento acuosos que contienen al menos

- i) una o varias dispersiones de copolimerizado de acuerdo con la invención así como
- ii) al menos un reticulante reactivo frente a grupos OH

Son reticulantes reactivos frente a grupos OH adecuados, por ejemplo, reticulantes poliisocianato, resinas de amida y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona como, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácido carbamídico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamida, resinas de cianamida, resinas de anilina como se describen en "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, editorial Carl Hanser, Munich, 1971.

Se prefieren como reticulantes poliisocianatos dado el caso bloqueados. Tales poliisocianatos presentan de forma típica 2 o más grupos NCO por molécula y se basan, por ejemplo, en isoforondiisocianato, hexametildiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-iso-cianatociclohexano)-metano, 1,3-diisocianatobenceno, triisocianatononano o los isómeros 2,4- y 2,6-TDI y pueden presentar además grupos uretano, isocianurato y/o biuret.

Se prefiere especialmente el uso de poliisocianatos dado el caso hidrófilos de baja viscosidad del tipo citado previamente basados en isocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

Los poliisocianatos usados como reticulantes presentan en general a 23°C una viscosidad de 10 a 5000 mPas y se pueden usar también en su caso para el ajuste de la viscosidad deseada en mezcla con pequeñas cantidades de disolventes inertes.

ES 2 309 712 T3

Los copolimerizados de acuerdo con la invención son por lo general suficientemente hidrófilos, de modo que también se pueden dispersar resinas reticulantes hidrófobas sin emulsionantes adicionales. Sin embargo no se excluye un uso de emulsionantes externos.

Se pueden obtener poliisocianatos solubles en agua o dispersables, por ejemplo, mediante modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o grupos de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Es posible una hidrofiliización de poliisocianatos, por ejemplo, mediante reacción con cantidades en defecto de polieteralcoholes hidrófilos monovalentes. La preparación de tales poliisocianatos hidrófilos se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0540985 (página 3, línea 55 a página 4, línea 5).

Son también muy adecuados poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP-A 959087 (página 3 líneas 39 a 51) que se preparan mediante reacción de poliisocianatos de baja cantidad en monómeros con polieteralcoholes de poli(óxido de etileno) en condiciones de alofanatización. También son adecuadas las mezclas de poliisocianato que se pueden dispersar en agua descritas en el documento DE-A 10007821 (página 2 línea 66 a página 3 línea 5) basadas en triisocianatononano, así como poliisocianatos hidrofiliizados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato) como se describen, por ejemplo, en el documento DE 10024624 (página 3, línea 13 a 33).

También es natural el uso de mezclas de distintas resinas reticulantes.

Antes, durante o después de la preparación de la dispersión aglutinante con funcionalidad hidroxil, acuosas de acuerdo con la invención se pueden añadir los coadyuvantes y aditivos habituales de la tecnología de los barnices como, por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes diluyentes, pigmentos, agentes dispersantes, catalizadores, agentes que evitan el pelado, agentes anti-sedimentación o emulsionantes.

Estos coadyuvantes y aditivos se pueden añadir también al agente de recubrimiento, que contienen las dispersiones de aglutinante con funcionalidad hidroxil acuosas, de acuerdo con la invención.

Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones de copolimerizado con funcionalidad hidroxil acuosas de acuerdo con la invención, son adecuados para todos los ámbitos de uso en los que sean de uso sistemas de barnizado y recubrimiento acuosos con grandes requerimientos en resistencia de la película, por ejemplo, para el recubrimiento de superficies de materiales minerales, barnizado y sellado de madera y materiales de madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), recubrimiento y pintura de sustratos de asfalto o que contienen betún, pintado y barnizado de diversas superficies de plástico (recubrimiento de plástico) así como barnices de gran brillo.

Debido a que los agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de copolimerizado esencialmente según la invención para recubrimientos conducen a muy buenos niveles de propiedades, son adecuados también para la preparación de recubrimientos de reparación de grietas preferiblemente en el campo de la construcción y en sustratos minerales.

Los agentes de recubrimiento acuosos, que contienen las dispersiones de aglutinante con funcionalidad hidroxil acuosas de acuerdo con la invención, se usan para la preparación de fondos, cargas, barnices de cubrición pigmentados o transparentes, barnices claros y barnices de gran brillo así como barnices de una capa, que se pueden usar en la aplicación individual y en serie, por ejemplo, en el campo del barnizado industrial, fabricación de automóviles y

- barnizado de reparación.

Se prefieren los agentes de recubrimiento acuosos, que contienen las dispersiones de aglutinantes con funcionalidad hidroxil, acuosas de acuerdo con la invención para el recubrimiento o pintado de superficies minerales, de madera y de plásticos.

El endurecimiento de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se realiza a este respecto de forma típica a temperaturas de 0 a 140°C, preferiblemente de 18 a 80°C.

Estos recubrimientos presentan con muy buena óptica de película un gran nivel de resistencia a disolventes y productos químicos, buena resistencia a inclemencias meteorológicas, gran dureza y rápido secado.

La preparación de los recubrimientos se puede realizar según los distintos procedimientos de inyección como, por ejemplo, procedimiento de inyección a presión ambiental, sin aire o electrostático con uso de dispositivos de inyección de uno o dado el caso dos componentes. Los barnices y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de aglutinante con funcionalidad hidroxil acuosas de acuerdo con la invención, se puede aplicar sin embargo también según otros procedimientos, por ejemplo, mediante pintado, laminado o rasquetado.

Ejemplos

En tanto no se indique otra cosa todos los datos en porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo con un viscosímetro de cono-plato Pysica Viscolab® LC3 ISO de la compañía Physica, Stuttgart, Alemania según la norma DIN 53019 con un gradiente de cizallamiento de 40 s⁻¹.

ES 2 309 712 T3

La determinación de los tamaños de partícula medios se realizó mediante espectroscopia de correlación láser (Zetasizer® 1000, Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania).

Los índices de OH dados se calcularon partiendo de los monómeros usados.

Índices de acidez: procedimiento de determinación, DIN ISO 3682.

Caldera® E10P: éster de glicidilo de ácido versático, Resolution BV., NL.

Dowanol® PnB: propilenglicol-n-butiléter, Dow Chemicals, Midland, EEUU.

Peroxan®: peróxido de di-terc-butilo, Pergan GmbH, Bocholt, Alemania.

Ejemplo 1

Diluyente reactivo

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo de agitación, enfriamiento y calentamiento se pesaron a 20°C 3172 g de Cardura® E10P y 927 g de ácido adípico. Se calentaron con agitación a 140°C. A partir de aproximadamente 140°C se liberó una reacción exotérmica. Se agitó otras 4 horas a 140°C. Se obtuvo una resina amarilla clara con una viscosidad de 2900 mPas a 23°C.

Ejemplo 2

Diluyente de reacción

En un recipiente de reacción de 5 l con dispositivo de agitación, enfriamiento y calentamiento se pesaron a 20°C 3172 g de Cardura® E10P y 1054 g de ácido isoftálico. Se calentaron con agitación a 160°C. A partir de aproximadamente 150°C se liberó una reacción exotérmica. Se agitó otras 6 horas a 160°C. Se obtuvo una resina amarilla clara con una viscosidad de 150000 mPas a 23°C.

Ejemplo 3

Se dispusieron en un recipiente de reacción de 6 l con dispositivo de agitación, enfriamiento y calentamiento 600 g de diluyente de reacción según el ejemplo 1 y se calentó a 148°C. Se goteó a esta temperatura una solución de 8,25 g de peróxido de di-terc-butilo en 8,25 g de Dowanol® PnB en el periodo de 20 minutos. A continuación de esto se dosificó de forma uniforme una mezcla de monómeros de 365 g de metacrilato de metilo, 854 g de metacrilato de hidroxietilo, 600 g de acrilato de butilo y 480 g de estireno así como paralelamente a esto una solución de 28,5 g de peróxido de di-terc-butilo en 28,5 g de Dowanol® PnB en un periodo de 4,5 horas. Se mantuvo aproximadamente durante 20 minutos a esta temperatura. A continuación se dosificó de forma uniforme una mezcla de monómeros de 122,25 g de metacrilato de metilo, 172,75 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 84 g de ácido acrílico así como paralelamente a esto una solución de 8,25 g de peróxido de di-terc-butilo en 20,75 g de Dowanol® PnB en el periodo de 1,5 horas. A continuación se agitó durante 1 hora a 148°C, luego se enfrió a 100°C y se añadió 174 g de trietanolamina. Después de 30 minutos de homogenización se dispersó en el periodo de 2 horas a 80°C con 2050 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolimerizado con los siguientes datos:

Contenido de OH (partículas sólidas, calculado teóricamente) 5,9%

Índice de acidez (partículas sólidas) 23 mg de KOH/g

Contenido en partículas sólidas 50%

Viscosidad 2600 mPas/23°C

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

Grado de neutralización 100%

Tamaño medio de partícula 115 nm

Ejemplo 4

Se dispusieron en un recipiente de reacción de 6 l con dispositivo de agitación, enfriamiento y calentamiento 600 g de diluyente de reacción según el ejemplo 2 y se calentó a 148°C. Se goteó a esta temperatura una solución de 8,25 g de peróxido de di-terc-butilo en 8,25 g de Dowanol® PnB en el periodo de 20 minutos. A continuación de

ES 2 309 712 T3

esto se dosificó de forma uniforme una mezcla de monómeros de 365 g de metacrilato de metilo, 854 g de metacrilato de hidroxietilo, 600 g de acrilato de butilo y 480 g de estireno así como paralelamente a esto una solución de 28,5 g de peróxido de di-terc-butilo en 28,5 g de Dowanol® PnB en un periodo de 4,5 horas. Se mantuvo aproximadamente durante 20 minutos a esta temperatura. A continuación se dosificó de forma uniforme una mezcla de monómeros de 122,25 g de metacrilato de metilo, 172,75 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 84 g de ácido acrílico así como paralelamente a esto una solución de 8,25 g de peróxido de di-terc-butilo en 20,75 g de Dowanol® PnB en el periodo de 1,5 horas. A continuación se agitó durante 1 hora a 148°C, luego se enfrió a 100°C y se añadió 174 g de trietanolamina. Después de 30 minutos de homogenización se dispersó en el periodo de 2 horas a 80°C con 2050 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolimerizado con los siguientes datos:

Contenido de OH (partículas sólidas, calculado teóricamente) 3,3%

Índice de acidez (partículas sólidas) 23 mg de KOH/g

Contenido en partículas sólidas 50%

Viscosidad 1700 mPas/23°C

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

Grado de neutralización 100%

Tamaño medio de partícula 115 nm

Ejemplo 5

Comparación

(Documento EP-A 0758.007, ejemplo 1)

Se dispusieron en un recipiente de reacción de 6 l con dispositivo de agitación, enfriamiento y calentamiento 116 g de butilglicol y 150 g de Desmophen® V218 (poliéster basado en óxido de propileno y glicerina, índice de OH 245 mg de KOH/g, Bayer AG Leverkusen, DE) y se calentó a 155°C. Se dosificaron a esta temperatura 321 g de acrilato de butilo, 366 g de estireno y 198 g de metacrilato de hidroxietilo en el periodo de 2 horas y se añadió paralelamente a esto una solución de 17,1 g de peróxido de di-terc-butilo en 28,6 g de butilglicol. A continuación se dosificó una mezcla de monómeros de 83 g de metacrilato de hidroxietilo, 180 g de acrilato de butilo, 139 g de estireno y 34 g de ácido acrílico en el periodo de 1 hora y paralelamente a esto 12,9 g de peróxido de di-terc-butilo en 21,4 g de butilglicol. A continuación se agitó durante 2 horas de 150 a 155°C, luego se enfrió hasta 100°C y se añadió 50 g de dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogenización se dispersó en el periodo de 2 horas a 80°C con 1980 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolimerizado con los siguientes datos:

Contenido de OH (partículas sólidas; calculado teóricamente) 3,2%

Índice de acidez (partículas sólidas) 18 mg de KOH/g

Contenido en partículas sólidas 40%

Viscosidad 830 mPas/23°C

Valor del pH (al 10% en agua) 9,4

Grado de neutralización 100%

Tamaño medio de partícula 51 nm

Contenido en disolvente 4,5%

Ejemplo 6

Estabilidad

Para la evaluación de las estabilidades se prepararon agentes de recubrimiento según la siguiente tabla (cantidades en partes en peso) a partir de las dispersiones de los ejemplos 3 y 5 y Bayhydur® XP 2451 Bayhydur® XP 2451 (poliisocianato hidrófilo basado en HDI, Bayer AG, Leverkusen, DE) como reticulante, se aplicaron con una rasqueta manual sobre una placa de madera (libros) y se endureció durante 24 horas a temperatura ambiente.

ES 2 309 712 T3

Componente	Película A	Película B
Dispersión del ejemplo 3	100	
Dispersión del ejemplo 5		100
Bayhydur® XP 2451	20,6	20,8

Estabilidad frente a productos químicos según la norma DIN 68861, película húmeda de 210 μm .

Medio y duración	Película A	Película B
Agua	1 día	5/2
	7 días	5/2
Crema para zapatos	5 horas	4/2
Vino tinto	5 horas	4/2
Etanol al 98%	1 hora	4/0
Amoniaco, 12,5%	1 hora	5/2
Isopropanol	1 hora	4/2
	5 horas	4/1
		disuelto

Primer valor: formación de copos

5 = ningún cambio visible; 0 = fuerte cambio o destrucción de la superficie de ensayo.

Segundo valor = dureza residual

2 = invariable; 0 = se puede separar fácilmente por medios mecánicos.

El aglutinante de acuerdo con la invención muestra una estabilidad claramente mejor frente a medios agresivos, de forma particular contra etanol e isopropanol.

Ejemplo 7

Brillo

Para la evaluación de las propiedades de brillo se prepararon agentes de recubrimiento según la tabla siguiente (cantidades en partes en peso) a partir de dispersiones del ejemplo 3 y 5 y Bayhydur® XP 2451 (poliisocianato hidrófilo basado en HDI, Bayer AG, Leverkusen, DE) como reticulante, se aplicó con una rasqueta manual sobre una lámina Leneta (lámina de plástico según norma DIN 53775, negro-mate, 430 x 165 mm, B. Schwegmann GmbH, Gelsdorf, DE) y se endureció 24 horas a temperatura ambiente.

Componente	Película C	Película D
Dispersión del ejemplo 3	100	
Dispersión del ejemplo 4		100
Bayhydur® XP 2451	20,6	20,8

Brillo en porcentaje medido según norma DIN 67530 o bien ISO 2813 en barniz claro; 200 μm de película húmeda.

ES 2 309 712 T3

Ángulo	Película C	Película D
20°	77%	21%
60°	90%	55%
85°	98%	78%

El aglutinante de acuerdo con la invención condujo a películas de barniz con brillo esencialmente más alto que el aglutinante comparable según el estado de la técnica.

Ejemplo 8

Dureza de la película

Para la evaluación de la dureza de la película se prepararon agentes de recubrimiento según la tabla siguiente (cantidades en partes en peso) a partir de dispersiones del ejemplo 3 y 5 y Bayhydur® XP 2451 (2451 (poliisocianato hidrófilo basado en HDI, Bayer AG, Leverkusen, DE) como reticulante, se aplicaron con una rasqueta manual sobre una placa de vidrio con un grosor de película húmeda de 150 μm y 24 horas a temperatura ambiente.

La dureza de la película se determinó como dureza al péndulo según norma DIN EN ISO 1522 (atenuación del péndulo).

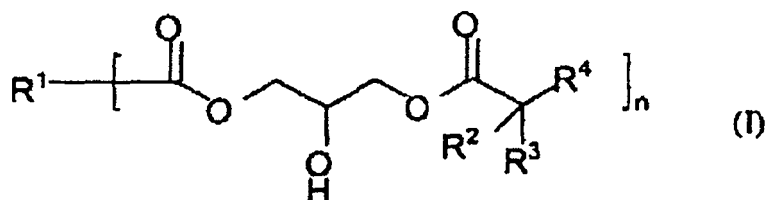
Componente	Película A	Película B
Dispersión del ejemplo 3	100	
Dispersión del ejemplo 4		100
Bayhydur® XP 2451	20,6	20,8
Dureza al péndulo después de 3 días [s]	94	78
Dureza al péndulo después de 7 días [s]	113	91

La comparación muestra que los aglutinantes de acuerdo con la invención son superiores a los aglutinantes según el estado de la técnica tanto en la velocidad del desarrollo de la dureza como en la dureza final.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado, en las que

- A) una o varias mezclas de monómero de vinilo que contienen
- a) ésteres de ácido (met)acrílico libres de grupos OH y/o aromatos de vinilo,
 - b) monómeros de vinilo con funcionalidad hidroxilo o ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo,
 - c) monómeros con capacidad de copolimerización radicalica, iónicos y/o potencialmente iónicos así como
 - d) dado el caso otros monómeros con capacidad de polimerización radicalica distintos de los compuestos de los componentes a) - c)
- en presencia de
- e) compuestos de fórmula (I)



en la que

R^1 es un resto alifático, aralifático o aromático con 1 a 18 átomos de carbono,

R^2 es H o CH_3 ,

R^3 , R^4 son restos alifáticos iguales o distintos con 1 a 7 átomos de carbono y

n es 1 a 4,

se polimerizan radicalicamente y a continuación el copolimerizado así obtenido

B) antes o después de la adición de un agente de neutralización

C) se dispersa en agua, añadiéndose el agente de neutralización en B) en cantidades tales que presenta en suma un grado de neutralización teórico de 40 a 150%.

2. Procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los polimerizados preparados en A) presentan un índice de OH de 50 a 150 mg de KOH/g de materia sólida, un índice de acidez de 15 a 25 mg de KOH/g y un peso molecular numérico medio M_n de 1500 a 10000 g/mol.

3. Procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque los polimerizados preparados en A) se componen del 50 al 85% en peso del componente a), del 15 al 40% en peso de componente b), del 0,5 al 5% en peso del componente c) y del 0 al 34,5% en peso del componente d) y sumando las cantidades de los intervalos previos el 100% en peso.

4. Procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se usan en el componente e) productos de reacción de ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos con ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos o aromáticos.

5. Procedimiento para la preparación de dispersiones de copolimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se lleva a cabo la polimerización en dos etapas.

6. Dispersiones de copolimerizado que se pueden obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Uso de las dispersiones de copolimerizado según la reivindicación 6 en la preparación de recubrimientos.

ES 2 309 712 T3

8. Agentes de recubrimiento acuosos que contienen al menos

i) una o varias dispersiones de copolimerizado según la reivindicación 6 así como

ii) al menos un reticulante reactivo frente a grupos OH.

9. Recubrimientos que se pueden obtener de dispersiones de copolimerizado según la reivindicación 6.

10. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 9.