



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 906**

51 Int. Cl.:
C08L 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06003664 .7**

96 Fecha de presentación : **23.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1702954**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Dispersiones acuosas de copolímeros con un diluyente reactivo.**

30 Prioridad: **09.03.2005 DE 10 2005 010 694**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2010

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Gertzmann, Rolf;
Munzmay, Thomas;
Hofacker, Steffen;
Yuva, Nusret y
Mechtel, Markus**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 347 906 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

La invención se refiere a dispersiones acuosas de copolímeros con un contenido bajo en disolvente a base de copolímeros hidroxilo funcionales, a un procedimiento para su preparación,
5 a combinaciones de aglutinantes con dicha base y al uso de aglutinantes para recubrimientos resistentes a arañazos.

Es conocido en sistemas de recubrimiento (descritos, por ejemplo, en los documentos DE-A 3 209 421 , EP-A 95 263 , EP-A 105 293 , EP-A 133 949 , EP-A 288 763) el uso de aglutinantes hidrodiluíbles a base de copolímeros. Éstos contienen, no obstante, por regla general,
10 emulsionantes para estabilizar y/o proporciones mayores de codisolventes orgánicos.

Por motivos ecológicos, no es deseable el uso de mayores cantidades de disolventes orgánicos. No obstante, esto no puede evitarse si se desea garantizar en la preparación del polímero una agilidad y una conducción de calor suficiente de la mezcla de reacción y un determinado grado de llenado mínimo del reactor. Adicionalmente, los disolventes orgánicos provocan en los
15 medios de recubrimiento acuosos efectos ventajosos como una mejora en la estabilidad en almacenamiento, en la humectación del pigmento, en el aspecto visual de la película y en su evolución.

Una reducción posterior del disolvente incluido por motivos de procedimiento de los copolímeros o las dispersiones de copolímeros está unida a gastos energéticos y de equipamiento elevados y, con ello, también a costes elevados, de tal modo que surge la necesidad de dispersiones acuosas de polímeros, en cuya preparación puede renunciarse en gran medida al uso de disolventes orgánicos, sin que se produzca un empeoramiento de las propiedades técnicas de aplicación.
20

Las dispersiones de copolímeros, que es deseable que se curen mediante una reacción química, por ejemplo usando una resina de aminoplasto, un poliisocianato bloqueado o un poliisocianato, deben contener una cantidad determinada de grupos reactivos, por ejemplo grupos hidroxilo. Estos grupos se introducen en el copolímero, por regla general, mediante el uso conjunto de ésteres de ácido (met)acrílico durante la copolimerización. Estas materias primas son, realmente, muy caras, en comparación con los ésteres de (met)acrilato o también
30 con el estireno. Además, deben usarse frecuentemente también cantidades superiores de estas materias primas en comparación con copolímeros disueltos en sustancias orgánicas, para compensar por medio de una densidad de reticulación mayor la hidrofilia de las películas de barniz.

Un modo de preparar dispersiones secundarias de copolímeros hidroxilo funcionales, que evita
35 en su mayor parte el uso de disolventes durante la polimerización, se da a conocer en el

documento EP-A 0 758 007. En dicho documento se reemplazan los disolventes que se usan habitualmente total o parcialmente por poliéteres hidroxilo funcionales. Los poliéteres hidroxilo funcionales permanecen como diluyentes reactivos en la dispersión secundaria y reaccionan en la reticulación posterior con isocianatos o isocianatos bloqueados formando uretanos. No contribuyen, con ello, a la formación de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Sin embargo, se ha demostrado que, en algunos campos de aplicación, las proporciones de poliéteres en el barniz son los causantes de una resistencia reducida, por ejemplo una resistencia reducida a arañazos.

Se ha encontrado ahora que las dispersiones acuosas de copolímeros con un contenido en disolventes bajo y un alto nivel de estabilidad de las películas de barniz, en particular con muy buena resistencia a arañazos y ácidos, a base de copolímeros hidroxilo funcionales pueden prepararse si se usan policarbonatos hidroxilo funcionales como diluyentes reactivos.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención dispersiones acuosas de copolímeros que contienen

A) uno o varios copolímeros hidroxilo funcionales formados a partir de

a) ésteres de ácido (met)acrílico carentes de grupos OH y/o compuestos aromáticos de vinilo,

b) ésteres de ácido (met)acrílico hidroxilo funcionales,

c) monómeros iónicos y o potencialmente iónicos capaces de copolimerización radicalica y

d) dado el caso, otros monómeros capaces de copolimerización radicalica distintos de los compuestos de los componentes a) - c) y

B) al menos un policarbonato poliol hidroxilo funcional como diluyente reactivo.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de las dispersiones de copolímeros según la invención caracterizado porque al menos un policarbonato poliol hidroxilo funcional está presente como diluyente reactivo B) y se someten a polimerización radicalica una o más mezclas de monómeros que contienen

a) ésteres de ácido (met)acrílico carentes de grupos OH y/o compuestos aromáticos de vinilo,

b) ésteres de ácido (met)acrílico hidroxilo funcionales,

c) monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos capaces de copolimerización radicalica y

d) dado el caso, otros monómeros capaces de copolimerización radicalica distintos de los compuestos de los componentes a) - c) y el copolímero obtenido de este modo, a continuación se dispersa en agua, antes o después de la adición de un agente neutralizante.

Además, otro objeto de la presente invención es el uso de dispersiones acuosas de copolímeros según la invención para producir barnices y recubrimientos resistentes a arañazos.

Como monómeros del componente a) se usan acrilatos y metacrilatos (en adelante se

denominan (met)acrilatos) con 1 a 18 átomos de carbono en la parte alcohólica del grupo éster. Esta parte alcohólica puede ser lineal, ramificada o cicloalifática.

Por ejemplo, son adecuados como monómeros del componente a) (met)acrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de n-butilo, de isopropilo, de isobutilo, de t-butilo, los isómeros de (met)acrilato de pentilo, de hexilo, de 2-etilhexilo, de octilo, de dodecilo, de hexadecilo, de octadecilo o de ciclohexilo, de trimetilciclohexilo y de isobornilo o metacrilato acetoacetoxietilo. Compuestos aromáticos de vinilo adecuados son, en particular, estireno, dado el caso estirenos sustituidos y viniltoluenos.

También es posible el uso de mezclas discrecionales de los compuestos mencionados anteriormente en el componente a).

En el componente b) pueden usarse monómeros que contienen grupos OH insaturados de etileno, como por ejemplo ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente (met)acrilato de hidroxialquilo con 2 a 12, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo.

Ejemplos de compuestos de este tipo son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, los isómeros de (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo y los isómeros de (met)acrilato de hidroxihexilo.

En el marco de la presente invención, por (met)acrilato se entiende, siempre, tanto los acrilatos correspondientes como también los metacrilatos.

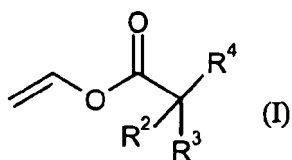
Como monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos capaces de copolimerización radicalica del componente c) pueden usarse monómeros insaturados olefínicos con grupos de ácido carboxílico o de anhídrido de ácido carboxílico, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, β -carboxietilacrilato, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o ésteres monoalquílicos de ácidos o anhídridos dibásicos, como por ejemplo ésteres monoalquílicos de ácido maleico, siendo preferentes el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico.

Además, como compuestos del componente c) son adecuados también compuestos insaturados que pueden someterse a polimerización radicalica con grupos fosfato o fosfonato, o de ácido sulfónico o sulfonato, tal como se describen por ejemplo en el documento WO-A 00/39181 (página 8, línea 13 – página 9, línea 19), siendo preferente el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

También pueden usarse, opcionalmente, como compuestos del componente d) otros monómeros capaces de copolimerización radicalica. Estos pueden ser, por ejemplo, derivados de ácido acrílico o metacrílico como acrilamida, metacrilamida, acrilnitrilo y metacrilnitrilo, además de vinil éter y acetato de vinilo. Como otros componentes d) que, dado el caso, pueden

usarse, se consideran monómeros de (met)acrilato y/o monómeros de vinilo difuncionales o con una funcionalidad superior, como por ejemplo hexanodioldi(met)acrilato o divinilbenceno. También pueden usarse en d) monómeros hidroxilo funcionales que pueden polimerizarse, de cadena alargada o modificados con óxidos de alquileo, con un peso molecular numérico medio ≤ 3.000 g/mol, preferentemente ≤ 500 g/mol. Como óxidos de alquileo se usan para ello preferentemente óxido de etileno, de propileno o de butileno, solos o en mezcla.

Otros componentes d) adecuados son ésteres vinílicos, por ejemplo de los ácidos versáticos, que se pueden obtener comercialmente con la denominación VEOVA™ 9, 10 y 11 (empresa Resolution Performance Products). A este respecto, se trata de un éster vinílico con una estructura altamente ramificada de la fórmula general (I)



en la que R² y R³ son grupos alquilo ramificados que contienen conjuntamente 6, 7 u 8 átomos de carbono en el VEOVA 9, 10 y 11 y R⁴ es igual a metilo.

Las temperaturas de transición vítrea (T_v) de los homopolímeros de la serie VEOVA se señalan como 70 °C (VEOVA 9), -3 °C (VEOVA 10) y como -40 °C (VEOVA 11).

Otros monómeros que pueden usarse como componente d) son ésteres de ácido alcoxipolietilen- o alcoxipolipropilenglicol(met)acrílico, que pueden obtenerse de modo formal por esterificación de poliéteres de óxido de etileno u óxido de propileno iniciados con alcoholes monofuncionales como por ejemplo metanol, etanol, (i)-propanol o uno de los isómeros del butanol con ácido acrílico o metacrílico. Son preferentes los alcoxipolietilenglicolésteres de ácido (met)acrílico.

Como policarbonato polioles B) hidroxilo funcionales se contemplan preferentemente los que pueden prepararse mediante reacción de dioles sencillos como, por ejemplo: 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, di-, tri- o tetraetilenglicol y/o mezclas de los mismos con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o carbonatos de dialquilo como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo como, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno o fosgeno. Dado el caso, pueden también usarse en cantidades secundarias polioles con funcionalidad elevada con trimetilpropano, glicerina o pentaeritrito.

Los policarbonatos polioles B) hidroxilo funcionales que pueden usarse según la invención tienen una funcionalidad hidroxilo media de 1,6 a 6, preferentemente, de 1,8 a 3 y de modo especialmente en ensayos in situ de 1,9 a 2,3 y un peso molecular numérico medio de 240 a

5.000, preferentemente de 500 a 3.000, de modo especialmente preferente de 700 a 1.500 Da. La preparación de policarbonato polioles adecuados como componente B) se realiza preferentemente según el procedimiento de preparación descrito en el documento EP 1 404 740 B1 (páginas 6-8, ejemplos 1-6) y el documento EP 1 477 508 A1 (página 5, ejemplo 3).

5 Los componentes B) particularmente preferentes se basan en 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o 3-metil-1,5-pentanodiol o mezclas de los dioles mencionados anteriormente y tienen una funcionalidad hidroxilo media de 1,9 a 2,05.

10 La cantidad del componente B) con relación a la suma de los componentes A) y B) es típicamente del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso y de modo particularmente preferente del 15 al 30 % en peso.

El modo de procedimiento para la polimerización de los monómeros insaturados es familiar para el experto en la materia. Típicamente, se disponen para ello en un recipiente de reacción el diluyente reactivo B) y los monómeros insaturados se polimerizan usando un iniciador radicalico.

15 Dado el caso, pueden usarse disolventes orgánicos adicionales en cantidades secundarias. Disolventes auxiliares adecuados son cualesquiera disolventes conocidos en la tecnología de barnices, como por ejemplo alcoholes, éteres, alcoholes que contienen grupos éter, ésteres, cetonas 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 necesario pueden retirarse de nuevo parcialmente los disolventes usados por destilación.

20 La copolimerización se lleva a cabo, en general, a 40 hasta 200 °C, preferentemente a 60 hasta 180 °C, de modo particularmente preferente a 80 hasta 160 °C.

25 Como iniciadores para la reacción de polimerización son adecuados, por ejemplo, peróxidos orgánicos como peróxido de di-terc-butilo o peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y compuestos azoicos como azodiisobutironitrilo (AIBN). Las cantidades de iniciador que se usan dependen del peso molecular deseado. Por motivos de seguridad en el procedimiento y de un manejo más sencillo, los iniciadores de peróxido también pueden usarse en forma de soluciones en disolventes orgánicos adecuados del tipo mencionado anteriormente.

30 En una forma de realización preferente del procedimiento se realiza una adición en dos etapas y la polimerización de monómeros insaturados del tipo mencionado anteriormente en presencia del componente B). A este respecto, en una primera etapa (I) se prepara un copolímero hidroxilo funcional con un índice OH de 12 a 200, preferentemente de 15 a 190, de modo particularmente preferente de 100 a 165 mg de KOH/g de sólidos y un índice de acidez de 0 a 50, preferentemente de 0 a 20, de modo particularmente preferente de 0 a 15 mg de KOH/g de sólidos a partir de del 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 (II) posterior se prepara en la mezcla de reacción obtenida en la etapa (I) otro polímero a partir de monómeros de los componentes a) - d), presentando este polímero un índice OH de 20 a 200, preferentemente de 20 a 190, de modo particularmente preferente de 50 a 165 mg de KOH/g de sólidos y un índice de acidez de 50 a 200, preferentemente de 75 a 185, de modo particularmente preferente de 77 a 150 mg de KOH/g de sólidos. El polímero de la etapa (II) se prepara, a este respecto, a partir de del 45 al 80 % en peso de componente a), del 5 al 50 % en peso 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 polímeros suman el 100 % en peso, contando cada uno de los polímeros. Las cantidades de monómeros de ambas preparaciones de polímeros se deben elegir, a este respecto, de tal modo que la proporción en masa entre el polímero de la etapa (I) y el de la etapa (II) sea de 10:1 a 1:2, preferentemente de 6:1 a 2:1.

Las proporciones de cantidades de los componentes estructurales a) a d) se eligen típicamente de modo que el copolímero presente un índice OH de 12,5 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 15 a 190 mg de KOH/g y de modo particularmente preferente de 95 a 165 mg de KOH/g de sólidos y un índice de acidez de 4,5 a 150 mg de KOH/g, preferentemente de 7 a 75, de modo particularmente preferente de 10 a 60 mg de KOH/g de sólidos. El polímero resultante de la etapa (I) y (II) se prepara a partir de del 54 al 83 % en peso, preferentemente del 53,5 al 87 % en peso de componente a), del 2,5 al 50 % en peso, preferentemente del 3 al 50 % del componente b), del 0,6 al 19, preferentemente del 1 al 12,5 % en peso del componente c) y del 0 al 43,5, preferentemente del 0 al 43 % en peso del componente d).

En vez de un procedimiento de polimerización en varias etapas, también es posible realizar el procedimiento en forma continua (polimerización por gradientes), es decir, se añade una mezcla de monómeros con la composición cambiante según la composición del o de los copolímero(s) A), siendo preferente una proporción de monómeros hidrófilos según los componentes c) y dado el caso d) alrededor del final del desarrollo superior a la del comienzo.

Los copolímeros obtenidos según el procedimiento según la invención presentan un peso molecular numérico medio M_n de 500 a 30.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 15.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 1.500 a 10.000 g/mol.

Antes, durante o después de de la dispersión del copolímero A) hidroxilo funcional en agua, se transforman los grupos ácidos presentes al menos parcialmente por medio de la adición de agentes neutralizantes adecuados en forma de sus sales. Agentes neutralizantes adecuados son aminas orgánicas o bases inorgánicas hidrosolubles, como por ejemplo hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos metálicos solubles.

Ejemplos de aminas adecuadas son N-metilmorfolina, trietilamina, etildiisopropilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metildietanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, butanolamina, morfolina, 2-aminometil-2-metil-propanol o isoforondiamina. En mezclas puede usarse también parcialmente amoniaco. Son particularmente preferentes trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina y etildiisopropilamina.

Los agentes neutralizantes se añaden en cantidades tales que en total se tenga presente un grado de neutralización teórico [los grupos ácidos] del 40 al 150 %, preferentemente del 60 al 120 %. El grado de neutralización se entiende, a este respecto, como la relación entre los grupos básicos añadidos del componente de neutralización y las funciones ácidas del copolímero. El valor del pH de las dispersiones acuosas de aglutinantes según la invención es de 6 a 10, preferentemente de 6,5 a 9.

Las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención presentan un contenido de cuerpos sólidos del 25 al 70 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, de modo particularmente preferente del 40 al 55 % en peso, y un contenido en disolventes orgánicos del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3,5 % en peso.

Las dispersiones de copolímeros según la invención pueden transformarse en agentes de recubrimiento acuosos. A este respecto, mediante la combinación con reticulantes pueden fabricarse, según la reactividad o, dado el caso, el bloqueo del reticulante, tanto barnices de un componente como también barnices de dos componentes. A este respecto, por barnices de un componente se entiende, en el sentido de la presente invención, agentes de recubrimiento, en los que pueden almacenarse componentes aglutinantes y componentes reticulantes, sin que tenga lugar una reacción de reticulación en una dimensión apreciable o perjudicial para la posterior aplicación. La reacción de reticulación tiene lugar primeramente durante la aplicación, después de la activación del reticulante. Esta activación puede provocarse, por ejemplo, aumentando la temperatura. Por barnices de dos componentes se entiende, en el sentido de la presente invención, agentes de recubrimiento, en los que deben almacenarse componentes aglutinantes y componentes reticulantes debido a su alta reactividad en recipientes separados. Ambos componentes se mezclan primeramente poco antes de la aplicación y reaccionan después en general sin activación adicional. No obstante, para la aceleración de la reacción de reticulación pueden usarse también catalizadores o aplicarse temperaturas más altas.

Por lo tanto, son también objeto de la presente invención agentes de recubrimiento acuosos que contienen

- i) una o varias dispersiones acuosas de copolímeros según la invención y
- ii) al menos un reticulante reactivo con los grupos OH.

Reticulantes reactivos con los grupos OH son, por ejemplo, reticulantes de poliisocianato,

- resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona, como por ejemplo resinas de fenilformaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, tal como se describen, por ejemplo,
- 5 en "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, Editorial Carl Hanser, Munich, 1971.
- Preferentemente se usan como reticulantes poliisocianatos. Tales poliisocianatos presentan típicamente 2 ó más grupos isocianato por molécula y se basan, por ejemplo, en diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, bis-(4-iso-cianato-ciclohexano)-metano, 1,3-diisocianato-benceno, triisocianato-nonano o los isómeros
- 10 diisocianatos de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) y además pueden presentar grupos uretano, isocianurato y/o biuret. Dado el caso, los poliisocianatos también pueden estar bloqueados.
- Es particularmente preferente el uso de poliisocianatos de baja viscosidad de los tipos mencionados anteriormente a base de isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Dado el caso, éstos pueden ser también hidrófilos.
- 15 Los poliisocianatos que se usan como reticulantes presentan a 23 °C, en general, una viscosidad de 10 a 5.000 mPas y pueden, en caso de que se desee un ajuste de la viscosidad, llegar a usarse en mezcla con cantidades reducidas de disolventes inertes.
- Los copolímeros según la invención son, en general, suficientemente hidrófilos, de modo que pueden dispersarse también resinas reticulantes hidrófobas sin emulsionantes adicionales. Sin
- 20 embargo, no se excluye por ello el uso de emulsionantes externos.
- Se pueden obtener poliisocianatos hidrosolubles o dispersables, por ejemplo, por modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o óxido de polietileno y/o grupos óxido de polietileno / óxido de polipropileno. Es posible la hidrofilación de los poliisocianatos, por ejemplo, haciéndoles reaccionar con cantidades deficitarias de polieter-alcoholes hidrófilos monohidroxílicos. La
- 25 preparación de poliisocianatos hidrofilizados de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0 540 985 (página 3, línea 55 a página 4, línea 5).
- Son también muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato que se describen en el documento EP-A 959 087 (página 3, líneas 39 a 51), que pueden prepararse haciendo reaccionar poliisocianatos pobres en monómeros con polieter-alcoholes de óxido de
- 30 polietileno en condiciones de alofanatación. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos hidrodispersables a base de triisocianato-nonanos que se describen en el documento DE-A 100 078 21 (página 2, línea 66 a página 3, línea 5), y poliisocianatos hidrofilizados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato), tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 100 24 624 (página 3, líneas 13 a 33).
- 35 En principio es también posible, naturalmente, el uso de mezclas de distintas resinas de

reticulantes.

Antes, durante o después de la preparación de las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención, pueden añadirse los coadyuvantes y aditivos habituales en la tecnología de barnices, como por ejemplo, antiespumantes, espesantes, pigmentos, coadyuvantes de dispersión, catalizadores, agentes antidespellejantes, agentes antisedimentantes o emulsionantes.

Estos coadyuvantes y aditivos pueden añadirse también al agente de recubrimiento que contiene las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención.

Agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención son adecuados para todos los campos de aplicación en los que encuentran uso sistemas acuosos de recubrimiento y pintura con exigencias altas de estabilidad de las películas, por ejemplo para el recubrimiento de superficies de materiales de construcción minerales, barnizado y sellado de madera y materiales de madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), recubrimiento y barnizado de pavimentos que contienen asfalto o betún, barnizado y sellado de distintas superficies plásticas (recubrimiento plástico) y barnices de alto brillo.

Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención son adecuados para la fabricación de capas de fondo, rellenos, barnices de cubierta pigmentados o transparentes, barnices transparentes y barnices de alto brillo, así como de barnices de una capa, por ejemplo en el sector del barnizado industrial, el barnizado de automóviles y de reparaciones. Las dispersiones acuosas según la invención son particularmente adecuadas para producir barnices transparentes acuosos para el barnizado de automóviles, en los que se precisa particularmente unas propiedades de estabilidad altas, como resistencia a arañazos y a productos químicos.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para producir recubrimientos, caracterizado porque sobre el sustrato se aplica un agente de recubrimiento que contiene las dispersiones acuosas de copolímeros según la invención y posteriormente se cura. Los recubrimientos preparados de este modo presentan, por regla general, un brillo residual tras refusión superior al 90 %.

A este respecto, la curación del agente de recubrimiento según la invención se realiza típicamente a temperaturas de 0 a 180 °C, preferentemente de 18 a 160 °C, de modo particularmente preferente de 40 a 140 °C.

La preparación de los recubrimientos puede realizarse según los distintos procedimientos de pulverización, como por ejemplo un procedimiento de pulverización mediante aire comprimido, sin aire o pulverización electrostática de capas de pulverización de un componente o de dos.

Los barnices y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones acuosas de copolímeros hidroxilo funcionales según la invención, también pueden, no obstante, aplicarse mediante otros procedimientos, por ejemplo, usando brocha, rodillo o rasqueta.

5 **Ejemplos**

Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

10 Las medidas de la viscosidad se realizaron usando un viscosímetro de cono-placa Physica Viscolab® LC3 ISO de la empresa Physica, Stuttgart, Alemania según la norma DIN 53019 a una tasa de cizallamiento de 40 S^{-1} .

La determinación del tamaño medio de partícula se realizó usando un espectroscopio de correlación láser (Zetasizer® 1000, Malvern Instruments, Herrenberg, Alemania).

Los índices OH indicados se calcularon a partir de los monómeros usados.

15 Índices de acidez: Procedimiento de determinación = DIN ISO 3682.

Ejemplo 1

20 En un matraz de 4 bocas con agitador se dispusieron 469 g de 1,6-hexanodiol y 454 g de ϵ -caprolactona, así como 0,2 g de tetraisopropilato de titanio y, con corriente de gas inerte (nitrógeno), se calentaron a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ usando un baño de aceite. . A continuación, usando una bomba se añadieron, en el transcurso de 15 minutos, 401 g de carbonato de dimetilo a la mezcla de reacción y, a continuación, se mantuvo 24 horas más a reflujo. A continuación, por medio de una columna de destilación, se retiró, a presión normal, una mezcla de carbonato de dimetilo y metanol de la mezcla de reacción, aumentando la temperatura del baño de aceite en 25 el transcurso de 7 horas de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ de modo continuo. A continuación se bajó la temperatura del baño de aceite a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y se disminuyó la presión a 20 kPa (absoluta) retirando simultáneamente el metanol y el carbonato de dimetilo restante. Finalmente, la temperatura del baño de aceite se aumento en el transcurso de 5 horas a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo 30 así durante 2 horas. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadieron 0,2 g de fosfato de dibutilo. Se obtuvo un éster policarbonato-diol con un índice hidroxilo de 113 OH/g.

Ejemplo 2

35

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se dispusieron 861 g de 1,6-hexanodiol y 0,2 g de acetilacetato de iterbio(III) y se bombearon 826 g de carbonato de dimetilo. No se realizó la adición de 0,2 g de fosfato de dibutilo como en el Ejemplo 1.

Se obtuvo un policarbonato-diol con un índice hidroxilo de 109 mg de KOH/g.

5

Ejemplo 3

El mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se dispusieron 616 g de 1,6-hexanodiol y 0,2 g de acetilacetato de iterbio(III) y se bombearon 2.477 g de carbonato de dimetilo. No se realizó la adición de 0,2 g de fosfato de dibutilo como en el Ejemplo 1.

10

Se obtuvo un policarbonato-diol con un índice hidroxilo de 113 de KOH/g.

Ejemplo 4

15

En un reactor a presión de 60 l con accesorio de destilación, agitador y colector se dispusieron a 80 °C 34.092 g de 3-metil-1,5-pentanodiol con 8,0 g de acetilacetato de iterbio(III) y 10.223 g de carbonato de dimetilo. A continuación, con atmósfera de nitrógeno se calentó la mezcla de reacción en 2 horas hasta 150 °C y se mantuvo así con agitación y reflujo durante 2 h, aumentando la presión hasta 390 kPa (absoluta). A continuación, se retiró el producto de

20

disociación metanol en mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, disminuyendo la presión hasta un total de alrededor de 220 kPa en el transcurso de 4 horas de forma continua. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se bombearon a la mezcla de reacción otros 10.223 g de carbonato de dimetilo a 150 °C y se mantuvo esta temperatura durante 2 h con agitación y reflujo, aumentando la presión hasta 390 kPa (absoluta). A continuación, se retiró

25

de nuevo el producto de disociación metanol en mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, disminuyendo la presión hasta un total de alrededor de 220 kPa en el transcurso de 4 horas de forma continua. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se bombearon a la mezcla de reacción otros 7.147 g de carbonato de dimetilo a 150 °C y se mantuvo esta temperatura durante 2 h con agitación y reflujo, aumentando la presión hasta 350 kPa

30

(absoluta). A continuación, se retiró de nuevo el producto de disociación metanol en mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, disminuyendo la presión hasta presión normal en el transcurso de 4 horas. Finalmente se calentó la mezcla de reacción en el transcurso de 2 h hasta 180 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 h con agitación. A continuación se redujo la temperatura a 130 °C y se condujo a través de la mezcla de reacción una corriente de

35

nitrógeno (5 l/h), disminuyendo la presión hasta 2 kPa. A continuación se calentó hasta una

temperatura de 180 °C en el transcurso de 4 h y se mantuvo así durante 6 h. A este respecto, se realizó la retirada adicional de metanol en mezcla con carbonato de dimetilo de la mezcla de reacción.

Después de airear y enfriar a temperatura ambiente la composición de reacción, se obtuvo un oligocarbonato diol incoloro líquido con las siguientes características:

$M_n = 675$ g/mol; índice OH = 166,0 mg de KOH / g; viscosidad 6.940 mPas a 23 °C y D:16.

Ejemplo 5

10 En un recipiente de reacción de 10 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 600 g de policarbonatodiol según el Ejemplo 1 y se calentaron a 143 °C. A dicha temperatura se añadió gota a gota una solución de 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 7,75 g de Dowanol® PnB dentro de un intervalo de 20 min. A continuación, se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros de 81,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 566,5 g de metacrilato de hidroxietilo, 435 g de metacrilato de butilo, 567,5 g de metacrilato de isobornilo y 135 g de estireno y paralelamente a la misma una solución de 27,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 34,25 g de Dowanol® PnB en el transcurso de 4,5 h. Se mantuvo aproximadamente 20 minutos a esta temperatura. A continuación se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros formada por 122,5 g de metacrilato de metilo, 172,75 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 46,25 g de ácido acrílico y paralelamente a la misma una solución formada por 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 25 g de Dowanol PnB en el transcurso de 1,5 horas. A continuación, se agitó durante 1 hora a 143 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 29,25 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogeneización se dispersó en el transcurso de 2 horas a 80 °C con 3.400 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | | |
|----|---|----------------|
| 25 | Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 4,3 % |
| | Índice de acidez (sólidos) | 14 mg de KOH/g |
| | Contenido en sólidos | 45,0 % |
| | Viscosidad | 850 mPas/23 °C |
| 30 | Valor de pH (en agua al 10 %) | 8,5 |
| | Grado de neutralización | 105 % |
| | Tamaño medio de partícula | 105 nm |
| | Codisolventes | 1,1 % en peso |

Ejemplo 6

En un recipiente de reacción de 10 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 600 g de policarbonatodiol según el Ejemplo 2 y se calentaron a 143 °C. A dicha temperatura se añadió gota a gota una solución de 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 7,75 g de Dowanol® PnB dentro de un intervalo de 20 min. A continuación, se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros de 81,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 566,5 g de metacrilato de hidroxietilo, 435 g de metacrilato de butilo, 567,5 g de metacrilato de isobornilo y 135 g de estireno y paralelamente a la misma una solución de 27,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 34,25 g de Dowanol® PnB en el transcurso de 4,5 horas. La mezcla de reacción se mantuvo durante aproximadamente 20 minutos a dicha temperatura. A continuación se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros formada por 122,5 g de metacrilato de metilo, 172,75 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 46,25 g de ácido acrílico y paralelamente a la misma una solución formada por 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 25 g de Dowanol PnB en el transcurso de 1,5 horas. A continuación, se agitó durante 1 hora a 143 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 29,25 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogeneización se dispersó en el transcurso de 2 horas a 80 °C con 3.625 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | |
|---|----------------|
| Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 4,3 % |
| Índice de acidez (sólidos) | 15 mg de KOH/g |
| Contenido en sólidos | 43,5 % |
| Viscosidad | 400 mPas/23 °C |
| Valor de pH (en agua al 10 %) | 8,5 |
| Grado de neutralización | 105 % |
| Tamaño medio de partícula | 110 nm |
| Codisolventes | 1,0 % en peso |

Ejemplo 7

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 600 g de policarbonato diol según el Ejemplo 3 y se calentaron a 143 °C. A dicha temperatura se añadió gota a gota una solución de 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 7,75 g de Dowanol® PnB en el transcurso de 20 min. A continuación, se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros de 81,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 566,5 g de metacrilato de hidroxoetilo, 435 g de metacrilato de butilo, 567,5 g de metacrilato de isobornilo

y 135 g de estireno y paralelamente a la misma una solución de 27,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 34,25 g de Dowanol® PnB en el transcurso de 4,5 h. La mezcla de reacción se mantuvo durante aproximadamente 20 minutos a dicha temperatura. A continuación se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros formada por 122,5 g de metacrilato de metilo, 172,75 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 46,25 g de ácido acrílico y paralelamente a la misma una solución formada por 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 25 g de Dowanol PnB en el transcurso de 1,5 horas. A continuación, se agitó durante 1 hora a 143 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 29,25 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogeneización se dispersó en el transcurso de 2 horas a 80 °C con 3.625 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | |
|---|------------------|
| Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 4,3 % |
| Índice de acidez (sólidos) | 14 mg de KOH/g |
| Contenido en sólidos | 43,5 % |
| Viscosidad | 2.360 mPas/23 °C |
| Valor de pH (en agua al 10 %) | 8,5 |
| Grado de neutralización | 105 % |
| Tamaño medio de partícula | 130 nm |
| Codisolventes | 1,1 % en peso |

20 **Ejemplo 8**

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 600 g de policarbonatodiol según el Ejemplo 4 y se calentaron a 143 °C. A dicha temperatura se añadió gota a gota una solución de 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 7,75 g de Dowanol® PnB en el transcurso de 20 min. A continuación se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros formada por 595,25 g de metacrilato de hidroxietilo, 487,75 g de metacrilato de butilo, 692,5 g de metacrilato de isobornilo y 135 g de estireno y paralelamente a la misma una solución formada por 27,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 34,25 g de Dowanol PnB en el transcurso de 4,5 horas. La mezcla de reacción se mantuvo durante aproximadamente 20 minutos a dicha temperatura. A continuación se dosificó de forma constante una mezcla de monómeros formada por 102,5 g de metacrilato de metilo, 173 g de metacrilato de hidroxietilo, 96 g de acrilato de butilo y 75 g de ácido acrílico y paralelamente a la misma una solución formada por 7,75 g de peróxido de di-terc-butilo en 25 g de Dowanol PnB en el transcurso de 1,5 horas. A continuación, se agitó durante 1 hora a 143 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 97 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de

homogeneización se dispersó en el transcurso de 2 horas a 80 °C Con 3.500 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | | |
|----|---|------------------|
| | Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 4,4 % |
| | Índice de acidez (sólidos) | 21 mg de KOH/g |
| 5 | Contenido en sólidos | 44,5 % |
| | Viscosidad | 1.060 mPas/23 °C |
| | Valor de pH (en agua al 10 %) | 8,5 |
| | Grado de neutralización | 105 % |
| | Tamaño medio de partícula | 94 nm |
| 10 | Codisolventes | 1,0 % en peso |

Ejemplo 9: Comparativo (documento EP-A 0 758 007, Ejemplo 1)

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 116 g de butilglicol y 150 g de Desmophen V218 (poliéster a base de óxido de propileno y glicerina, índice OH: 245 mg de KOH/g, Bayer AG Leverkusen, Alemania) y se calentó a 155 °C. A dicha temperatura se dosificaron 321 g de acrilato de butilo, 366 g de estireno y 198 g de metacrilato de hidroxietilo en el transcurso de 2 horas y paralelamente a los mismos una solución formada por 17,1 g de peróxido de di-terc-butilo en 28,6 g de butilglicol. A continuación se dosificó una mezcla de monómeros formada por 83 g de metacrilato de hidroxietilo, 180 g de acrilato de butilo, 139 g de estireno y 34 g de ácido acrílico en el transcurso de 1 hora y paralelamente a la misma 12,9 g de peróxido de di-terc-butilo en 21,4 g de butilglicol. A continuación, se agitó durante 2 horas a una temperatura de 150 °C a 155 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 50 g de dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogeneización se dispersó con 1.980 g de agua en el transcurso de 2 horas a 80 °C. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | | |
|----|---|----------------|
| | Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 3,2 % |
| | Índice de acidez (sólidos) | 18 mg de KOH/g |
| | Contenido en sólidos | 40 % |
| 30 | Viscosidad | 830 mPas/23 °C |
| | Valor de pH (en agua al 10 %) | 9,4 |
| | Grado de neutralización | 100 % |
| | Tamaño medio de partícula | 51 nm |
| | Codisolventes | 4,0 % en peso |

Ejemplo 10: Comparativo (documento EP 947 557 Ejemplo 3)

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se dispusieron 186 g de butilglicol y 186 de disolvente nafta y se calentaron a 145 °C. A dicha temperatura se dosificó una mezcla 1) constituida por 750 g de metacrilato de metilo, 125 g de estireno, 445 g de metacrilato de hidroxietilo, 538 g de acrilato de butilo y 87 g de metacrilato de butilo en 3 horas e inmediatamente después una mezcla 2) constituida por 128 g de metacrilato de metilo, 180 g de metacrilato de hidroxietilo, 100 g de acrilato de butilo y 60 g de ácido acrílico en 1,5 horas. Paralelamente a ello, se dosificaron en el transcurso de 5 horas una solución de 88 g de di-terc-butilo en 70 g de una mezcla 1:1 de butilglicol y disolvente nafta. A continuación, se agitó durante 2 horas a 145 °C, después se enfrió a 100 °C y se añadieron 76 g de N,N-dimetiletanolamina. Después de 30 minutos de homogeneización se dispersó en un intervalo de 2 horas a 80 °C con 2.700 g de agua. Se obtuvo una dispersión de copolímeros con los siguientes datos:

| | | |
|----|---|-----------------|
| 15 | Contenido en OH (sólidos, calculado teóricamente) | 3,3% |
| | Índice de acidez (sólidos) | 18 mg de KOH/g |
| | Contenido en sólidos | 43,8 % |
| | Viscosidad | 1400 mPas/23 °C |
| | Valor de pH (en agua al 10 %) | 8,1 |
| 20 | Grado de neutralización | 105 % |
| | Tamaño medio de partícula | 110 nm |
| | Codisolventes | 7,7 % en peso |

Ejemplo 11:

25

Reticulante poliisocianato

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivos de agitación, refrigeración y calentamiento se pesaron sucesivamente 3.500 g de Bayhydur® XP 2570 (Bayer AG, Leverkusen) y 1.500 g de Desmodur® XP 2410 (Bayer AG, Leverkusen) y se homogeneizó a 30 °C durante 60 minutos. A continuación se añadieron 37 g de Tinuvin 384-2 (Ciba, Basilea, Suiza) y 24 g de Tinuvin 292 (Ciba, Basilea, Suiza) y se homogeneizó durante 30 minutos. Se obtuvo una mezcla hidrófila de poliisocianatos con un contenido en isocianatos del 20,1 %.

35

Ejemplo de aplicación 12

El componente A se mezcla con el aditivo Byk® 347 en la cantidad indicada y se diluyen con agua.

- 5 El componente B se dispersa, antes de la aplicación, en el componente A usando un dispersador de boquilla de chorro según el documento EP-A-0 685 544 con un agujero de boquilla de 0,4 mm a 5.000 kPa. La aplicación del barniz transparente al agua de dos componentes mezclado se realizó usando una pistola de pulverización comercial sobre una
- 10 plancha de aluminio (resistencia a arañazos) o sobre una plancha de acero (resistencia a productos químicos), que estaban recubiertas previamente con una capa de relleno acuosa y una capa de barniz de base acuosa negra habitual para un primer autobarnizado. Tras la aplicación se airean las planchas 5 minutos a temperatura ambiente y 10 minutos a 80 °C y posteriormente se secan 30 minutos a 130 °C El espesor de la capa seca del barniz
- 15 transparente fue de aproximadamente 40 µm

Tabla 1

| Ejemplo 12 | a | b | c | d | e |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Componente A | Partes en peso | Partes en peso | Partes en peso | Partes en peso | Partes en peso |
| Ejemplo 10 (comp.) | 411,9 | | | | |
| Ejemplo 9 (comp.) | | | | | 339,9 |
| Ejemplo 5 | | 356,4 | | | |
| Ejemplo 6 | | | 372,1 | | |
| Ejemplo 7 | | | | 370,4 | |
| Byk® 347 | 2,3 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,3 |
| Agua | 64,4 | 114,0 | 98,3 | 100,0 | 114,9 |
| | | | | | |
| Componente B | | | | | |
| Ejemplo 11 | 119,5 | 125,6 | 125,6 | 125,6 | 141,1 |
| | | | | | |
| Resistencia a arañazos tras 17 h | % | % | % | % | % |
| Brillo residual | 45 | 84 | 83 | 82 | 58 |
| Brillo residual tras refusión | 62 | 93 | 93 | 92 | 72 |
| Resistencia a productos químicos | °C | °C | °C | °C | °C |
| Agua destilada | 36 | 46 | >68 | >68 | 36 |

| | | | | | |
|--------------------------------------|----|----|----|----|----|
| NaOH al 1% | 40 | 41 | 44 | 41 | 37 |
| H ₂ SO ₄ al 1% | 38 | 37 | 38 | 39 | 36 |

Resistencia a arañazos

5 El ensayo de resistencia a arañazos de los barnices transparentes preparados se realizó según la norma DIN 55668.

El brillo residual relativo en % indica la medida del grado de brillo [20 grados] tras realizar un arañazo según la norma DIN 5668 en comparación con el grado de brillo antes del arañazo. Cuanto más alto sea este valor, mejor es la resistencia a arañazos.

10 Resistencia a productos químicos

15 La resistencia a productos químicos se indica en unidades de °C. Para ello se rocía el recubrimiento de barniz transparente con agua destilada o hidróxido de sodio al 1 % o ácido sulfúrico al 1 % y se calienta en una estufa de gradiente. Se determina la temperatura a la que aparecen por vez primera daños visibles en el recubrimiento de barniz transparente. Cuanto mayor sea esta temperatura, más resistente es el recubrimiento de barniz transparente.

20 El ejemplo muestra claramente que los barnices de dispersiones de copolímeros según la invención con una resistencia a arañazos en esencia mejor (resistencia a arañazos tras refusión > 90 %) tienen una resistencia a productos químicos muy buena en comparación con los productos del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de copolímeros que contienen
A) uno o varios copolímeros hidroxilo funcionales formados a partir de
5 a) ésteres de ácido (met)acrílico carentes de grupos OH y/o compuestos aromáticos de vinilo,
b) ésteres de ácido (met)acrílico hidroxilo funcionales,
c) monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos capaces de copolimerización radicalica y
d) dado el caso, otros monómeros capaces de copolimerización radicalica distintos de los
compuestos de los componentes a) - c) y
10 B) al menos un policarbonato poliol hidroxilo funcional como diluyente reactivo.
2. Dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1, caracterizadas porque los
policarbonato polioles B) hidroxilo funcionales presentan una funcionalidad hidroxilo media de
1,6 a 6 y un peso molecular numérico medio de 240 a 5.000 Da.
15
3. Dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1, caracterizadas porque los
policarbonato polioles B) hidroxilo funcionales se basan en 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-
metil-1,5-pentanodiol o sus mezclas.
- 20 4. Dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1, caracterizadas porque los
policarbonato polioles B) hidroxilo funcionales presentan una funcionalidad hidroxilo media de
1,9 a 2,05.
- 25 5. Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1,
caracterizadas porque se dispone al menos un policarbonato poliol hidroxilo funcional como
diluyente reactivo B) y una o varias de las mezclas de monómeros que contienen
a) ésteres de ácido (met)acrílico carentes de grupos OH y/o compuestos aromáticos de vinilo,
b) ésteres de ácido (met)acrílico hidroxilo funcionales,
c) monómeros iónicos y o potencialmente iónicos capaces de copolimerización radicalica y
30 d) dado el caso, otros monómeros capaces de copolimerización radicalica distintos de los
compuestos de los componentes a) - c)
se someten a polimerización radicalica y el copolímero obtenido de este modo se dispersa a
continuación en agua, antes o después de la adición de un agente neutralizante.
- 35 6. Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1,

- caracterizado porque en una primera etapa (I) se prepara un copolímero hidroxilo funcional con un índice OH de 12 a 200 mg de KOH/g de sólidos y un índice de acidez de 0 a 50 mg de KOH/g de sólidos y, a continuación, en una etapa (II) se prepara en la mezcla de reacción obtenida en la etapa (I) otro polímero a partir de monómeros de los componentes a) – d),
5 presentando este polímero un índice OH de 20 a 200 mg de KOH/g de sólidos y un índice de acidez de 50 a 200 mg KOH/g de sólidos y eligiéndose las cantidades de monómeros de ambas preparaciones de polímeros de modo que la relación de masa entre el polímero obtenido en la etapa (I) y el obtenido en la etapa (II) sea de 10:1 a 1:2.
- 10 7. Agentes de recubrimiento acuosos que contienen
i) una o varias dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1 y
ii) al menos un reticulante reactivo con los grupos OH.
- 15 8. Procedimiento para producir recubrimientos, caracterizado porque se aplica sobre un sustrato un agente de recubrimiento que contiene las dispersiones de copolímeros según la reivindicación 1 y a continuación se cura.
- 20 9. Recubrimientos producidos a partir de un sustrato y al menos un recubrimiento, que pueden obtenerse según la reivindicación 8.
10. Uso de las dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1 para preparar barnices y recubrimientos resistentes a arañazos.
- 25 11. Uso de las dispersiones acuosas de copolímeros según la reivindicación 1 para preparar barnices transparentes acuosos para el barnizado de automóviles.