

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 343 422**

51 Int. Cl.:

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

C09J 167/07 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2005 E 05768519 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **08.04.2015 EP 1756197**

54

Título: **Poilésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, producción y uso de los mismos**

30

Prioridad:

01.06.2004 DE 102004026904

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
19.05.2015

73

Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72

Inventor/es:

**BRUCHMANN, BERND;
STUMBE, JEAN-FRANCOIS;
SCHÄFER, HARALD y
BEDAT, JOELLE**

74

Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 343 422 T5

DESCRIPCIÓN

Poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, producción y uso de los mismos.

La presente invención se refiere a poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados de una construcción específica, basándose en ácidos di-, tri- o policarboxílicos y di-, tri- o polioles, a procesos para su preparación y a su uso.

Los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados de la invención pueden usarse con ventaja industrialmente como, entre otras cosas, promotores de adhesión en tintas de impresión, por ejemplo, como agentes tixotrópicos o como bloques de construcción para preparar polímeros de poliadición o de policondensación en, por ejemplo, pinturas, revestimientos, adhesivos, selladores, elastómeros fundidos o espumas, y también como un componente de aglutinantes, opcionalmente con otros componentes tales como, por ejemplo, isocianatos, aglutinantes que contienen epoxi o resinas alquídicas, en adhesivos, tintas de impresión, recubrimientos, espumas, revestimientos y pinturas.

Habitualmente, los poliésteres se obtienen de la reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes. Los poliésteres aromáticos son de importancia industrial, es decir, los poliésteres que tienen un componente ácido en los cuales al menos un grupo carboxilo se une a un anillo aromático, los cuales se preparan, por ejemplo, de ácido ftálico, isoftálico o tereftálico y de etandiol, propandiol o butandiol, y poliésteres alifáticos, es decir, poliésteres con un componente ácido en los cuales todos los grupos carboxilo se unen a átomos de carbono alifáticos o cicloalifáticos, preparados de ácido succínico, ácido glutárico o ácido adípico con etandiol, propandiol, butandiol, pentandiol o hexandiol. En este sentido, también véase Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch (Manual de plásticos) Vol. 3/1, Policarbonatos, Poliacetales, Poliésteres, ésteres de celulosa, Carl-Hanser-Verlag (Editorial), Munich 1992, páginas 9-116 y Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch (Manual de plásticos) Vol. 7, Poliuretanos, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993, páginas 67-75. Los poliésteres aromáticos o alifáticos descritos aquí son, generalmente, de construcción lineal, estrictamente bifuncionales, o bien con un grado bajo de ramificación.

Son igualmente conocidos poliésteres con una funcionalidad de OH de más de dos. De este modo, la WO 02/34814 describe un proceso para preparar poliésteres en el que se usan hasta 3% en moles de un alcohol tri-funcional o de un ácido carboxílico tri-funcional.

Sin embargo, en vista del bajo contenido de alcohol tri-funcional en ese caso solo se alcanza un bajo grado de ramificación.

En US 4,749,728 se describe un proceso para preparar un poliéster a partir de trimetilolpropano y ácido adípico. El proceso se lleva a cabo en la ausencia de solventes y catalizadores. El agua formada durante la reacción se remueve mediante destilación simple. Los productos obtenidos de esta manera pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con epóxidos y procesarse para producir sistemas de recubrimiento termoendurecible.

Usando exclusivamente alcohol trifuncional puede efectuarse muy rápidamente una reticulación, que se hace visible a través de la gelificación o a través de formación de fracciones insolubles.

De la EP-A 0 680 981 se conoce un proceso para sintetizar polioles poliésteres, el cual comprende calentar un poliol, por ejemplo, glicerina y ácido adípico a 150-160°C en ausencia de catalizadores y solventes. Se obtienen productos que son adecuados como componentes de poliéster poliol para espumas rígidas de poliuretano.

De la WO 98/17123 se conoce un proceso para preparar poliésteres a partir de glicerina y ácido adípico los cuales se usan en composiciones de goma de mascar. Se obtienen mediante un proceso libre de solvente sin usar catalizadores. Después de 4 horas, en este caso, comienzan a formarse geles. Sin embargo, los poliésteres polioles gelatinosos no son deseables para numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, tintas de impresión y adhesivos, ya que pueden conducir a la formación de grumos y disminuyen las propiedades de dispersión.

Una gelificación de este tipo puede atribuirse a una reticulación, lo cual se manifiesta en una alta viscosidad.

La WO 02/34814 arriba mencionada describe la preparación de poliesteroles poco ramificados para barnices en polvo mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos junto con ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles y también con pequeñas cantidades de un agente de ramificación, tal como, por ejemplo, un triol o ácido tricarboxílico.

La EP-A 776 920 describe aglutinantes de poliacrilatos y poliésteres, y es posible que los últimos puedan contener, como componente estructural, ácido hexahidroftálico y/o ácido metilhexahidroftálico y también – de manera

parcialmente opcional - neopentilglicol, trimetilolpropano, otros alcandioles, otros ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos y/o hidroxicarboxílicos, en proporciones definidas.

Una desventaja de los poliésteres allí descritos es que a pesar de los pesos moleculares comparativamente bajos, las viscosidades en una solución son ya muy altas.

- 5 La EP 1 334 989 describe la preparación de poliesteres ramificados de baja viscosidad para aplicaciones de barniz para aumentar la fracción no volátil. En este caso, se hacen reaccionar mezclas de ácidos carboxílicos bi-funcionales y ácidos carboxílicos de mayor funcionalidad (la funcionalidad de la mezcla será, al menos, 2,1) con alcoholes tri-funcionales y ácidos monocarboxílicos ramificados alifáticos. Los poliésteres descritos deben considerarse como ramificados, aunque lo esencial a considerar aquí es el uso de ácidos monocarboxílicos ramificados que reducen fuertemente la viscosidad del sistema pero también aumentan la fracción no reactiva del poliéster. Los ácidos monocarboxílicos se agregan de acuerdo con la EP 1 334 989 ya sea por reacción simultánea de ácido bi-funcional o de mayor funcionalidad, alcohol tri-funcional o de mayor funcionalidad y ácido monocarboxílico o bien mediante una reacción de dos etapas, primero de alcohol tri-funcional o de mayor funcionalidad con ácido monocarboxílico y luego reacción del producto resultante con ácido bi-funcional o de mayor funcionalidad.

- Una desventaja de llevar a cabo la reacción así es que en la primera variante los ácidos monocarboxílicos se distribuyen de forma aleatoria en todo el poliéster y actúan como finalizadores de cadena, lo cual conduce a un peso molecular bajo y una dispersión amplia en la distribución del peso molar del producto. En la segunda variante, la funcionalidad del componente de alcohol se reduce mediante la reacción con los ácidos monocarboxílicos, la fracción lineal del polímero aumenta significativamente, y se afectan las propiedades del poliéster, por ejemplo, la solubilidad o la cristalinidad.

- Los poliésteres de alta funcionalidad y construcción definida son conocidos apenas desde hace poco tiempo. Así, la WO 93/17060 (EP 630 389) y la EP 799 279 describen poliésteres dendriméricos e hiper-ramificados a base de ácido dimetilolpropiónico, el cual, como una unidad estructural AB_2 (A = grupo de ácido, B = grupo OH), se condensa a nivel intermolecular para formar poliésteres. La síntesis es muy inflexible ya que se basa en unidades estructurales AB_2 tal como ácido dimetilolpropiónico como el único ingrediente. Además, los dendrímeros son muy costosos para el uso general porque regularmente los ingredientes de la unidad AB_2 son ya costosos y las síntesis son de etapas múltiples y se establecen requerimientos exigentes para la pureza de los productos intermedios y finales.

- La WO 01/46296 describe la preparación de poliésteres dendríticos en una síntesis de etapas múltiples comenzando desde una molécula central, tal como trimetilolpropano, ácido dimetilolpropiónico como la unidad AB_2 , y también un ácido dicarboxílico o un éster de glicidilo como agentes de funcionalidad. Esta síntesis se basa igualmente en la presencia de la unidad AB_2 .

- Las WO 03/070843 y WO 03/070844 describen polioles de copoliéster hiper-ramificados basados en unidades estructurales AB_2 o también AB_3 y un extensor de cadena y se utilizan en sistemas de recubrimientos. Por ejemplo como ingredientes aplicados se usan ácido dimetilolpropiónico y caprolactona. También aquí es válido que se dependa de una unidad AB_2 .

- La EP 1109775 describe la preparación de poliésteres hiper-ramificados con un grupo central tetrafuncional. En este caso, partiendo de tetraoles asimétricos, tales como por ejemplo homopentaeritritol, como molécula central se forma un producto similar a dendrímero, el cual se usa en barnices. Los tetraoles asimétricos de este tipo, sin embargo, son productos químicos especiales caros los cuales no están comercialmente disponibles en grandes cantidades.

La EP 1070748 describe la preparación de poliésteres hiper-ramificados y su uso en pinturas en polvo. Los ésteres, nuevamente a base de monómeros autocondensables tales como ácido dimetilolpropiónico como unidad estructural AB_2 , se agregan opcionalmente después de la extensión de cadena al sistema de barniz como mejoradores de flujo en cantidades de 0,2 - 5% en peso.

- 45 La DE 101 63 163 y DE 10219508 describen la preparación de poliésteres hiper-ramificados a base de una fórmula $A_2 + B_3$. La base para este principio es usar ácidos dicarboxílicos y trioles o ácidos tricarboxílicos y dioles. La flexibilidad de estas síntesis es significativamente mayor puesto que no se da la orden para el uso de una unidad estructural AB_2 .

- 50 No obstante, era deseable aumentar aún más la flexibilidad de la síntesis para producir poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados, especialmente al regular funcionalidades, comportamientos de solubilidad y también temperaturas de fusión o transición vítrea.

- R.A. Gross y colaboradores describen síntesis de poliésteres ramificados mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con glicerina o sorbitol y dioles alifáticos. Estas síntesis se llevan a cabo por medio de catálisis enzimática y conducen a productos "blandos" que tienen una temperatura de transición vítrea entre -28 °C y 7 °C: véase Polym. Prep. 2003, 44(2), 635), Macromolecules 2003, 36, 8219 y Macromolecules 2003, 36, 9804. Las reacciones bajo
- 5 catálisis enzimática tienen regularmente tiempos de reacción prolongados, lo cual reduce significativamente el rendimiento espacio/tiempo de la reacción y aumenta los costos para preparar poliésteres. Además, solo ciertos monómeros, ácido adípico, ácido succínico, glicerina, sorbitol u octandiol por ejemplo, pueden hacerse reaccionar con enzimas, mientras que productos tales como ácidos ftálicos, trimetilolpropano o ciclohexandiol son difíciles, si no imposibles, de hacerlos reaccionar en forma enzimática.
- 10 El uso de poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados en tintas de impresión y sistemas de impresión se describe en la WO 02/36697 o WO 03/93002.
- Fue un objeto de la invención proporcionar, a través de un proceso industrialmente simple y económico, poliésteres alifáticos o aromáticos de alta funcionalidad y alto grado de ramificación, cuyas estructuras, grado de ramificación, funcionalidades y propiedades, tales como por ejemplo, solubilidades o temperaturas de fusión o transición vítrea,
- 15 sean fácilmente adaptables a los requerimientos de la aplicación y que sean capaces de reunir propiedades ventajosas, tal como alta funcionalidad, alta reactividad, baja viscosidad y/o buena solubilidad.
- Este objeto se ha logrado de acuerdo con la invención haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos con una mezcla de alcoholes que tengan una funcionalidad de dos o más o bien alcoholes bi-funcionales con una mezcla de ácidos carboxílicos que tengan una funcionalidad de dos o más.
- 20 Por consiguiente, la invención proporciona poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados que tienen un peso molecular M_n de al menos 500 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1,2 - 50 que se obtienen al hacer reaccionar al menos un ácido dicarboxílico (A_2) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático o derivados de los mismos y al menos un alcohol (B_2) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático bi-valente (dihídrico), que contiene 2 grupos OH, con ya sea
- 25 a) al menos un alcohol (C_x) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, x-hídrico, que contiene más de dos grupos OH y x es un número mayor a 2, de preferencia entre 3 y 8, de particular preferencia entre 3 y 6, y de mayor preferencia de 3 a 4 y en especial 3,
- o
- b) al menos un ácido carboxílico (D_y) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático o derivados de los mismos que
- 30 contienen más de dos grupos de ácido, y es un número mayor a 2, de preferencia entre 3 y 8, de mayor preferencia entre 3 y 6, muy preferentemente de 3 a 4 y en particular 3, en cada caso opcionalmente en presencia de bloques estructurales E funcionalizados adicionales
- y
- c) opcionalmente, hacer reaccionar a continuación con un ácido monocarboxílico F,
- 35 y
- la relación de los grupos reactivos en la mezcla de reacción se elige de manera que se establezca una relación molar entre los grupos OH y los grupos carboxilo o derivados de los mismos de 5: 1 a 1: 5, de preferencia de 4: 1 a 1: 4, de mayor preferencia 3:1 a 1:3 y muy preferentemente de 2:1 a 1:2; en la variante a) la temperatura de transición vítrea T_g de los poliésteres es de -40°C hasta 100°C; y en la variante a) el grado de ramificación es de 10
- 40 hasta 99,9%.
- La invención además proporciona un proceso para preparar poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados de este tipo.
- En el contexto de esta invención, por poliésteres hiper-ramificados se entienden los poliésteres no reticulados que contienen grupos hidroxilo y carboxilo los cuales no son uniformes desde el punto de vista estructural y molecular.
- 45 En el contexto de esta especificación, no reticulado significa que el grado de reticulación presente es menor al 15% en peso, de preferencia menos del 10% en peso, determinado por la fracción insoluble del polímero.

La fracción insoluble del polímero se determinó por extracción durante cuatro horas en un aparato Soxhlet con el mismo solvente empleado para la cromatografía por permeación de gel, es decir tetrahidrofurano o hexafluoroisopropanol, dependiendo de cuál solvente disuelve mejor el polímero, y después de secar el residuo hasta peso constante, se pesó el residuo sobrante.

- 5 Los poliésteres hiper-ramificados pueden, por una parte, sintetizarse a partir de una molécula central de modo análogo que para los dendrímeros pero con la longitud no uniforme de cadena de las ramificaciones. Por otra parte, también puede ser de una estructura lineal, con grupos laterales funcionales, o bien, como una combinación de los dos extremos, puede incluir porciones lineales y ramificadas. Para la definición de polímeros dendriméricos e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chemistry-A European Journal, 2000, 6, No. 14, 2499.

Con respecto a la presente invención, por "hiper-ramificado" se entiende que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de los grupos extremos por molécula, es del 10% al 99.9%, de preferencia del 20% al 99%, de mayor preferencia del 20%-95%.

- 15 En el contexto de la presente invención, por "dendrimérico" se entiende que el grado de ramificación es del 99.9% 100%. Para la definición del grado de ramificación véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30-35.

En lo sucesivo se pretende exponer la invención detalladamente:

- 20 Los ácidos dicarboxílicos (A_2) incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido undecan- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecan- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexan-1,4- dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,2- dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílico. Adicionalmente, también es posible usar ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. También pueden usarse ácidos dicarboxílicos insaturados, tal como ácido maleico o ácido fumárico.

- 25 Los ácidos dicarboxílicos mencionados también pueden estar sustituidos con uno o más residuos seleccionados de grupos alquilo de C_1 - C_{10} , tal como, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, trimetilpentilo, n-nonilo o n-decilo, grupos cicloalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se da preferencia al ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo; grupos alquilenos, como metileno o etilideno
- 30 o grupos arilo de C_6 - C_{14} , como por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, de preferencia fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de mayor preferencia, fenilo.

- 35 Los representantes ejemplares de los ácidos dicarboxílicos sustituidos que pueden mencionarse incluyen los siguientes: ácido 2-metilmalónico, ácido 2 -etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

También es posible usar mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos antes mencionados.

Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse ya sea como tales o en forma de derivados.

De preferencia, por derivados se entienden

- los anhídridos correspondientes en forma monomérica o también polimérica,
- 40 - monoalquil o dialquilésteres, de preferencia mono- o di- C_1 - C_4 -alquilésteres, de mayor preferencia mono- o dimetil-ésteres o los mono- o dietil-ésteres correspondientes,
- mono- y di-vinilésteres adicionalmente, y
- también ésteres mixtos, de preferencia ésteres mixtos con componentes alquilo de C_1 - C_4 diferentes, de mayor preferencia metiletilésteres mixtos.

En el contexto de esta especificación alquilo de C₁-C₄ significa metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y ter-butilo, de preferencia metilo, etilo y n-butilo, de mayor preferencia, metilo y etilo y, muy preferentemente metilo.

- 5 En el contexto de la presente invención, también es posible usar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o más de sus derivados. Igualmente posible en el contexto de la presente invención es el uso de una mezcla de dos o más derivados diferentes de uno o más ácidos dicarboxílicos.

Se da particular preferencia al uso de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohexandicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o los monoalquil o dialquilésteres de los mismos.

- 10 Ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos (D_y) capaces de reaccionar son, por ejemplo, ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) y ácido melfítico y poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular.

De acuerdo con la invención pueden hacerse reaccionar ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos (D_y) ya sea como tales o bien en forma de derivados.

- 15 De preferencia, por derivados se entienden

- los anhídridos correspondientes en forma monomérica o bien polimérica,

- mono-, di- o trialquilésteres, de preferencia mono-, di- o tri-C₁-C₄-alquilésteres, de mayor preferencia mono-, di o trimetilésteres o los mono-, di- o trietilésteres correspondientes,

- 20 - mono-, di- y tri vinilésteres adicionalmente, y también ésteres mixtos, de preferencia ésteres mixtos con componentes alquilo de C₁-C₄ diferentes, de mayor preferencia metiletilésteres mixtos.

En el contexto de la presente invención, también es posible usar una mezcla de un ácido tricarboxílico o policarboxílico y de uno o más de sus derivados, como por ejemplo una mezcla de ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. Igualmente es posible en el contexto de la presente invención el uso de una mezcla de varios derivados diferentes de uno o más ácidos tricarboxílicos o policarboxílicos, tales como, por ejemplo, una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y dianhídrido piromelítico.

- 25 Los dioles (B₂) usados de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, pentan-1,2-diol, pentan-1,3-diol, pentan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, pentan-2,3-diol, pentan-2,4-diol, hexan-1,2-diol, hexan-1,3-diol, hexan-1,4-diol, hexan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,5-diol, heptan-1,2-diol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,2-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,2-decandiol, 1,10-decandiol, 1,2-dodecandiol, 1,12-dodecandiol, 1,5-hexandien-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentandioles, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandioles, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis (hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis (hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentandiol, 2,4-dimetil-2,4-pentandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles HO(CH₂CH₂O)_n-H o polipropilenglicoles HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H, donde n es un número entero y n ≥ 4, polietilen-polipropilenglicoles, donde la secuencia de las unidades de óxido de etileno - óxido de propileno puede ser en forma de bloque o aleatoria, politetrametilenglicoles, de preferencia con un peso molar de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propandioles, de preferencia con un peso molar de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas, o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores. Ya sea uno o ambos grupos hidroxilo en los dioles antes mencionados pueden sustituirse por grupos SH. Los dioles cuyo uso se prefiere son etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandiol, 1,3- y 1,4-bis (hidroximetil)ciclohexano, y dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Los alcoholes di-hídricos B₂ pueden contener opcionalmente aún más funcionalidades como, por ejemplo, carbonilo, carboxilo, alcocarboxilo o sulfonilo; como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico, y también sus alquilésteres de C₁-C₄, aunque preferiblemente los alcoholes B₂ no contienen más funcionalidades.

- 45 Alcoholes al menos trifuncionales (C_x) comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloetano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris (hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina o productos de condensación más altos de glicerina, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), isocianurato de trishidroximetil, isocianurato de tris(hidroxietil) (THEIC), isocianurato de tris (hidroxipropil), inositoles o azúcares como, por ejemplo, glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, polieteroles

trifuncionales o de funcionalidad mayor a base de alcoholes trifuncionales o de una funcionalidad mayor y óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.

Aquí se da particular preferencia a glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetiletoletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo) y también polieteroles de los mismos a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo en sustancia o en presencia de un solvente. Ejemplos de solventes adecuados incluyen hidrocarburos tales como parafinas o aromáticos. Parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, mezcla de isómeros de xileno, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. De mayor aptitud como solventes en ausencia de catalizadores ácidos también son los éteres tales como, por ejemplo, el dioxano o tetrahidrofurano, y cetonas tales como, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

La cantidad de solvente agregado de acuerdo con la invención es de al menos 0,1% en peso, respecto de la masa de los materiales iniciales empleados para hacerse reaccionar, de preferencia al menos 1% en peso y de mayor preferencia al menos 10% en peso. También es posible el uso de exceso de solvente respecto de la masa de materiales de partida empleados que deben hacerse reaccionar, como por ejemplo un múltiplo de 1,01 a 10 veces. No son ventajosas las cantidades de solvente de más de 100 veces respecto de la masa de materiales de partida empleados que deben hacerse reaccionar porque a concentraciones significativamente bajas de reactivos, la velocidad de reacción disminuye significativamente, lo que conduce a tiempos de reacción prolongados no económicos.

En una modalidad preferida, la reacción se lleva a cabo libre de solvente.

Para llevar a cabo el proceso de la invención, es posible operar en la presencia de un agente de remoción de agua, como un aditivo agregado al principio de la reacción. Ejemplos adecuados incluyen tamices moleculares, especialmente tamiz molecular 4 Å, MgSO_4 y Na_2SO_4 . Durante la reacción, también es posible agregar otro removedor de agua o reemplazar el removedor de agua por un removedor de agua que esté fresco. También es posible remover el agua o alcohol formado durante la reacción mediante destilación y usar un separador de agua, por ejemplo, en cuyo caso el agua se remueve con la ayuda de un agente de arrastre.

La separación también puede tener lugar mediante desprendimiento (stripping), por ejemplo, pasando un gas, inerte en las condiciones de reacción, por la mezcla de reacción, adicionalmente, de manera opcional, a una destilación. Los gases inertes adecuados son preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores. Sin embargo, es preferible operar en presencia de al menos un catalizador. Preferiblemente, estos son catalizadores ácidos inorgánicos, órgano-metálicos u orgánicos o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, órgano-metálicos u orgánicos.

En el sentido de la presente invención, los catalizadores ácidos inorgánicos son, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfatos e hidrosulfatos, tal como hidrosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato-sulfato de aluminio, alumbre, gel de sílice ácido ($\text{pH} \leq 6$, especialmente ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Catalizadores ácidos inorgánicos adicionales que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ y titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ y es posible que los radicales R^1 sean idénticos o diferentes en cada caso y se seleccionen independientemente uno del otro de

radicales alquilo de C_1 - C_{20} como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Residuos de cicloalquilo de C_3 - C_{12} como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclododecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Se prefieren los residuos R^1 en $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ y/o $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$, respectivamente iguales y seleccionados de n-butilo, isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores ácidos órgano-metálicos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño R^1_2SnO o ésteres de dialquilestaño $\text{R}^1_2\text{Sn}(\text{OR}^2)_2$, donde R^1 es como se definió anteriormente y puede ser igual o diferente.

R² puede tener las mismas definiciones que R1 y, adicionalmente puede ser arilo de C₆-C₁₂, por ejemplo, fenilo, o-, m- ó p-toluiilo, xililo o naftilo. R² puede ser, en cada caso, igual o diferente.

Ejemplos de catalizadores de órgano-estaño son n-octanoato de estaño (II), 2-etilhexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.

Los representantes particularmente preferidos de catalizadores organometálicos son óxido de dibutilestaño, óxido de difenilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

Los catalizadores ácidos orgánicos preferidos son compuestos ácidos orgánicos que contienen, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Se da particular preferencia a los ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido para-toluensulfónico. También pueden usarse intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores ácidos orgánicos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico y se han reticulado con divinilbenceno de aproximadamente 2% en moles.

También pueden emplearse combinaciones de dos o más de los catalizadores antes mencionados. También es posible usar tales catalizadores orgánicos u órgano-metálicos o bien inorgánicos, que se presenten en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada, por ejemplo, en gel de sílice o en zeolitas.

Si se desea usar catalizadores inorgánicos, órgano-metálicos u orgánicos, entonces según la invención se emplea desde 0,1% a 10% en peso, de preferencia desde 0,2% a 2% en peso de catalizador.

Las enzimas o productos de descomposición de enzimas no pertenecen a los catalizadores ácidos orgánicos en el sentido de la presente invención. Igualmente, los ácidos dicarboxílicos que se hicieron reaccionar de acuerdo con la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos orgánicos en el sentido de la presente invención.

Para llevar a cabo el proceso de la invención, es ventajoso prescindir del uso de enzimas.

El proceso de la invención se lleva a cabo, de preferencia, en una atmósfera de gas inerte, es decir, un gas que sea inerte en las condiciones de reacción como, por ejemplo, dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o gases nobles, entre los cuales el argón puede ser mencionado en particular.

El proceso de invención se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 250 °C. Es preferible operar a temperaturas de 80 a 200°C, de mayor preferencia de 100 a 180°C.

Las condiciones de presión del proceso de la invención regularmente no son críticas. Es posible operar a una presión significativamente reducida tal como, por ejemplo, de 10 a 500 mbar. El proceso de la invención también puede llevarse a cabo a presiones por encima de los 500 mbar. Por motivos de sencillez se prefiere la reacción a presión atmosférica; sin embargo, también es posible una realización a una presión levemente elevada, por ejemplo, hasta 1200 mbar. También es posible operar bajo presión significativamente aumentada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la reacción bajo presión reducida o atmosférica, se da particular preferencia a la presión atmosférica.

El tiempo de reacción del proceso de la invención es usualmente de 10 minutos a 48 horas, de preferencia de 30 minutos a 24 horas y de mayor preferencia de 1 a 12 horas.

Luego de finalizar la reacción, los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados pueden aislarse fácilmente, por ejemplo, sacando mediante filtrado el catalizador y extrayendo el solvente, opcionalmente, en cuyo caso la extracción del solvente usualmente se lleva a cabo a presión reducida. Otros métodos de procesamiento bien adecuados son la precipitación del polímero después de agregar agua y lavar y secar a continuación.

d) La mezcla de reacción puede someterse, si es necesario, a una operación de decoloración, mediante el tratamiento, por ejemplo, con carbón activado u óxidos de metal como, por ejemplo, óxido de aluminio (alúmina), óxido de silicio (sílice), óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, 0,1%-50% en peso, de preferencia, 0,5% a 25% en peso, de mayor preferencia 1%-10 % en peso y a temperaturas de, por ejemplo, 10 a 200°C, de preferencia 20 a 180°C y de mayor preferencia de 30 a 160°C.

Esto puede efectuarse mediante adición del decolorante en forma de polvo o gránulos a la mezcla de reacción, seguido de filtración, o pasando la mezcla de reacción por un lecho del decolorante en forma de cuerpos moldeados adecuados cualesquiera.

- 5 La mezcla de reacción puede decolorarse en cualquier punto del método de procesamiento, por ejemplo, en la etapa de la mezcla de reacción cruda, o después de efectuar opcionalmente lavado preliminar, neutralización, limpieza o remoción de solvente.

La mezcla de reacción además puede estar sujeta a una limpieza preliminar e) y/o a una neutralización f) y/o a una limpieza posterior g). De preferencia solo a una neutralización f). Opcionalmente la neutralización f) y la limpieza preliminar e) pueden intercambiarse en el orden de sucesión.

- 10 Desde la fase acuosa del lavado y/o de la neutralización, los productos de valor contenidos pueden recuperarse, al menos parcialmente, mediante acidificación y extracción con un solvente, y utilizarse nuevamente.

- 15 Para la limpieza preliminar o subsiguiente, la mezcla de reacción se trata en un aparato de lavado con un líquido de lavado, por ejemplo agua o una solución al 5%-30% en peso, de preferencia al 5%-20%, de mayor preferencia al 5%-15% en peso, de solución de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o sulfato de amonio, de preferencia agua o una solución de cloruro de sodio.

La proporción de cantidades entre la mezcla de reacción y el líquido de lavado regularmente es de 1:0.1-1, de preferencia, 1:0.2-0.8, de mayor preferencia 1:0.3-0.7.

El lavado, o la neutralización, puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un tanque de agitación o en otro aparato convencional tal como, por ejemplo, en una columna o aparato mezclador-sedimentador.

- 20 A nivel de procedimiento industrial, para un lavado o neutralización en el proceso de la invención pueden usarse todos los métodos y aparatos conocidos per se para extracción y lavado, por ejemplo aquellos descritos en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1999 Electronic Release, capítulo: Liquid-Liquid Extraction-Apparatus. Estas pueden ser extracciones de etapa única o de múltiples etapas, por ejemplo, de preferencia, de etapa única, y aquellas llevadas a cabo en modo hacia la corriente o contracorriente, de preferencia en modo contracorriente.

Se da preferencia al uso de columnas de plato perforado o columnas empacadas con empaques apilados o descargados, o bien al uso de tanques de agitación o aparatos mezcladores-sedimentadores, y también columnas pulsadas o aquellas que tengan partes internas rotativas.

- 30 La limpieza preliminar se emplea, de preferencia, cuando como catalizador se usan (conjuntamente) sales de metal, de preferencia compuestos de órgano-estaño.

Una limpieza subsiguiente puede ser ventajosa para remover las trazas de la base o sal de la mezcla de reacción neutralizada.

- 35 Para la neutralización f), la mezcla de reacción, opcionalmente lavada previamente, que aún puede contener pequeñas cantidades de catalizador y/o ácido carboxílico, puede neutralizarse con una solución acuosa de una base al 5-25%, de preferencia al 5-20%, de mayor preferencia al 5%-15% en peso, por ejemplo, de óxidos, hidróxidos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, de preferencia, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidrocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, lechada de cal, amoníaco, amoníaco acuoso o carbonato de potasio, al cual puede haberse agregado opcionalmente 5%-15% en peso de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio; de mayor preferencia, con hidróxido de sodio o una solución de cloruro de sodio/ hidróxido de sodio. El grado de neutralización es preferiblemente de 5 a 60% molar, de mayor preferencia, de 10 a 40% molar, particularmente preferible de 20 a 30% molar, respecto de los monómeros que contienen grupos ácidos.

- 45 La base se agrega de manera que la temperatura en el aparato no se eleve por encima de los 60°C, de preferencia entre 20 y 35°C, y el pH sea de 4-13. El calor de la neutralización se disipa preferentemente mediante enfriamiento del recipiente por medio de serpentines refrigeradores internos o mediante un enfriamiento de doble pared.

La proporción de cantidades entre la mezcla de reacción y el líquido de neutralización regularmente es de 1:0.1-1, de preferencia, 1:0.2-0.8, de mayor preferencia 1:0.3-0.7.

En lo que se refiere al aparato, aplica lo afirmado anteriormente.

h) Si un solvente está contenido en la mezcla de reacción, puede removerse sustancialmente por medio de la destilación. De preferencia, cualquier solvente presente se remueve de la mezcla de reacción después del lavado y/o neutralización; sin embargo, si se desea, esto también puede realizarse antes del lavado y/o neutralización.

- 5 Para este propósito, es posible mezclar la mezcla de reacción con una cantidad de un estabilizador de almacenamiento tal que, después de que el solvente haya sido removido, en el éster objetivo estén contenidos 100-500 ppm, de preferencia 200 500 ppm y, de mayor preferencia, de 200-400 ppm del solvente.

- 10 La separación por destilación de la cantidad principal del solvente usado opcionalmente o de cualquier producto secundario con punto bajo de ebullición tiene lugar, por ejemplo, en una tanque de agitación con calefacción de doble pared y/o serpentines internos de calefacción bajo presión reducida de, por ejemplo, 20-700 mbar, de preferencia 30 a 500 mbar y, de mayor preferencia, 50-150 mbar y a una temperatura de 40-120°C.

- 15 La destilación puede, por supuesto, tener lugar en un evaporador de película descendente o de capa delgada. Con este fin, la mezcla de reacción, de preferencia dos o más veces en circulación, se pasa a través del aparato a presión reducida, por ejemplo, a 20-700 mbar, de preferencia, 30 a 500 mbar y, de mayor preferencia 50-150 mbar y a una temperatura de 40-80°C.

Una posibilidad ventajosa es introducir en el aparato de destilación un gas que sea inerte bajo las condiciones de reacción, tal como 0,1-1, de preferencia 0,2-0,8 y de mayor preferencia 0,3-0,7 m³ de gas, con contenido de oxígeno, por m³ de la mezcla de reacción y por hora.

- 20 El contenido del solvente residual en el residuo luego de la destilación es regularmente de menos del 5% en peso, de preferencia 0,5%-5% y de mayor preferencia 1% al 3% en peso.

El solvente separado se condensa y, de preferencia, se usa nuevamente.

La destilación puede ser reemplazada o complementada, si es necesario, por desprendimiento (stripping) i) del solvente.

- 25 Para ese propósito, el producto que posiblemente todavía comprenda pequeñas cantidades de solvente o impurezas con bajo punto de ebullición, se calienta a 50 - 150 °C, de preferencia 80-150°C, y las cantidades restantes de solvente se remueven usando un gas adecuado en un aparato adecuado. Opcionalmente, también puede aplicarse vacío para ayudar en el proceso.

- 30 Ejemplos de aparatos adecuados incluyen columnas de diseño convencional, que contengan las partes interiores comunes, por ejemplo, bandejas, lechos de relleno o empaques ordenados; de preferencia, lechos de relleno. Las partes internas adecuadas de la columna incluyen, en principio, todas las partes internas habituales; ejemplos son las bandejas, empaques y/o cuerpos de relleno. Entre las bandejas, se da preferencia a las bandejas de burbuja, cubetas perforadas y bandejas de válvulas, bandejas de Thormann y/o bandejas de flujo dual; entre los lechos de relleno se prefieren aquellos con anillos, serpentines, rellenos de monturas, anillos Raschig, anillos Intos o Pall, monturas de barril o monturas Intalox, Top-Pak, etc., o trencillas.

- 35 Aquí también es concebible un evaporador de película descendente, de película delgada o de película líquida tal como, por ejemplo, un evaporador Luwa, Rotafilm o Sambay, que puede estar equipado con un desempañador, por ejemplo, como una salpicadera.

Los gases adecuados son gases que son inertes en condiciones de desprendimiento, especialmente, aquellos que han sido acondicionados a una temperatura de 50 a 100°C.

- 40 La cantidad de gas de desprendimiento es, por ejemplo, de 5 - 20, de mayor preferencia de 10 -20 y muy de preferencia de 10 a 15 m³ de gas de desprendimiento por m³ de la mezcla de reacción por hora.

- 45 Si es necesario, en cualquier etapa deseada en el método de procesamiento, de preferencia luego del lavado/neutralización y, opcionalmente, después de la remoción del solvente, la mezcla de la esterificación puede someterse a una filtración j) para remover los vestigios de las sales precipitadas y también cualquier decolorante opcionalmente presente.

Es preferible prescindir de una limpieza e) o g) preliminar o subsiguiente; solo puede ser aconsejable una etapa j) de filtración. Igualmente, es preferible prescindir de una neutralización f).

La secuencia de las etapas e)/g), y también h) y j) es discrecional.

- 5 Otro objeto de la presente invención son los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados que se obtienen mediante el proceso de la invención. Estos poliésteres se distinguen por fracciones particularmente bajas de decoloración y resinificación.

Los poliésteres de la invención tienen un peso molecular M_n de, al menos, 500, de preferencia de al menos 600 y, de mayor preferencia 750 g/mol. El límite superior del peso molecular M_n es preferiblemente 100,000 g/mol, más preferiblemente no mayor a 80,000 g/mol y muy particularmente preferible no mayor a 30,000 g/mol.

- 10 Los datos sobre la polidispersidad y también sobre el peso molecular promedio numérico y promedio ponderado, M_n y M_w , se refieren aquí a las mediciones efectuadas por la cromatografía de la permeación del gel usando metacrilato de polimetilo como el estándar y tetrahidrofurano o hexafluoroisopropanol como eluyente. El método se describe en el Analytiker Taschenbuch (Manual del analista) vol. 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.

- 15 La polidispersidad de los poliésteres de la invención es de 1,2 a 50, de preferencia de 1,4 a 40, de mayor preferencia de 1,5 a 30 y, muy particularmente de preferencia, hasta 10.

- 20 Usualmente, la solubilidad de los poliésteres de la invención es muy buena; es decir, pueden presentarse soluciones transparentes a 25°C con una contenido de hasta el 50% en peso, en algunos casos, incluso hasta el 80% en peso, de los poliésteres de la invención en tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, acetato de n-butilo, etanol y otros numerosos solventes, sin partículas de gel que sean visibles a simple vista. Esto demuestra el bajo grado de reticulación de los poliésteres de la invención.

Los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados de la invención son terminados en carboxilo, terminados en grupos carboxilo e hidroxilo y, preferentemente, terminados en grupos hidroxilo, y pueden usarse con ventaja para producir, por ejemplo, adhesivos, tintas de impresión, recubrimientos, espumas revestimientos y barnices.

- 25 Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados de la invención para preparar productos de poliadición o policondensación como, por ejemplo, policarbonatos, poliuretanos, poliésteres y poliéteres. Se prefiere el uso de poliésteres, terminados en grupos hidroxilo, de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados de la invención, para preparar policarbonatos, poliésteres o poliuretanos.

- 30 Otro aspecto de la presente invención es el uso de los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados de la invención y, también de los productos de poliadición o policondensación preparados a partir de poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados como componente de tintas de impresión, adhesivos, recubrimientos, espumas, revestimientos y barnices.

- 35 Otro aspecto de la presente invención son tintas de impresión, adhesivos, recubrimientos, espumas, revestimientos y barnices que comprenden al menos un poliéster de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados de la invención o que comprenden productos de poliadición o policondensación preparados a partir de poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados e hiper-ramificados de la invención, los cuales se distinguen por propiedades técnicas de aplicación sobresalientes.

- 40 Un aspecto adicional preferido de la presente invención son tintas de impresión, especialmente tintas de impresión de empaques para impresiones flexográficas y/o de fotograbado, que comprenden al menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, al menos un colorante, al menos un aglutinante polimérico y aditivos adicionales opcionales; al menos un aglutinante polimérico comprende un poliéster de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiper-ramificado de la invención.

- 45 Dentro del contexto de la presente invención, los poliésteres altamente ramificados e hiper-ramificados también pueden usarse en mezcla con otros aglutinantes. Ejemplos de aglutinantes adicionales para las tintas de impresión de la invención comprenden polivinilbutiral, nitrocelulosa, poliamidas, poliuretanos, poliacrilatos o copolímeros de poliacrilatos. Una combinación que ha resultado particularmente ventajosa es la de los poliésteres altamente ramificados e hiper-ramificados con nitrocelulosa. La cantidad total de todos los aglutinantes en la tinta de impresión de la invención es usualmente de 5%-35% en peso, de preferencia 6%-30% en peso y, de mayor preferencia, 10%-25% en peso, de la suma de todos los componentes. La proporción de poliéster altamente ramificado e hiper-
- 50

ramificado a la cantidad total de todos los aglutinantes está usualmente en el rango de 30% en peso a 100% en peso, de preferencia al menos 40% en peso, pero la cantidad de poliéster altamente ramificado e hiper-ramificado por lo regular no debería estar por debajo del 3% en peso, de preferencia 4% en peso y, de mayor preferencia, 5% en peso respecto de la suma de todos los componentes de la tinta de impresión.

- 5 Puede usarse un solvente único o bien, una mezcla de varios solventes. Los solventes adecuados incluyen teóricamente los solventes habituales para tintas de impresión, especialmente los solventes de tintas para empaques. Solventes particularmente adecuados para las tintas de impresión de la invención son los alcoholes como, por ejemplo, etanol, 1-propanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, alcoholes sustituidos como, por ejemplo, etoxipropanol y ésteres tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, y acetato de n-propilo o n-butilo. En teoría, el agua también es un solvente adecuado. Los solventes particularmente preferidos son etanol o mezclas que se componen de manera predominante de etanol, y acetato de etilo. Entre los solventes teóricamente posibles el experto en la materia hará una selección adecuada de acuerdo con las propiedades de solubilidad del poliéster y con las propiedades deseadas para la tinta de impresión. Es usual usar del 40% al 80% en peso de solvente respecto de la suma de todos los componentes de la tinta de impresión.
- 10
- 15 Los colorantes que pueden usarse incluyen los tintes habituales y, en particular, los pigmentos habituales. Ejemplos son los pigmentos inorgánicos como pigmentos de dióxido de titanio o pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de interferencia, negros de humo, polvos de metal como en particular aluminio, bronce o polvo de cobre, y también pigmentos orgánicos, tales como pigmentos azoicos, ftalocianina o isoindolina. Por supuesto, también es posible usar mezclas de diferentes tintes o colorantes, y además tintes orgánicos solubles. Es común usar del 5% al 25% en peso de colorante, respecto de la suma de todos los componentes.
- 20

- La tinta de empaque, de acuerdo con la invención, puede comprender opcionalmente otros aditivos y auxiliares. Ejemplos de aditivos y auxiliares son materiales de carga como carbonato de calcio, hidrato de óxido de aluminio o silicato de aluminio y/o magnesio. Las ceras aumentan la resistencia a la abrasión y sirven para resaltar la lubricidad. En particular, los ejemplos son ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidado, ceras de petróleo o ceras de ceresina. Las amidas de ácidos grasos pueden usarse para incrementar la tersura de la superficie. Los plastificantes sirven para elevar la elasticidad de la película seca. Ejemplos son los ftalatos, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, citratos o adipatos. Para dispersar los pigmentos es posible usar ayudantes de dispersión. En el caso de la tinta de impresión de acuerdo con la invención es posible prescindir ventajosamente de promotores de adhesión, aunque sin descartar el uso de promotores de adhesión. La cantidad total de todos los aditivos y auxiliares usualmente no excede el 20% del peso respecto de la suma de todos los componentes de la tinta de impresión y preferiblemente es del 0%-10% en peso.
- 25
- 30

- La tinta de empaque de la invención puede prepararse de una manera y modo conocidos en principio, mezclando intensamente y/o dispersando los componentes en aparatos habituales, tales como por ejemplo disolventes, molinos de bolas de agitación o una desmenuzadora de triple rodillo. De manera ventajosa, primero se prepara una dispersión de pigmento concentrado con una parte de los componentes y una parte del solvente, lo cual se sigue procesando más tarde con otros componentes y otro solvente para producir la tinta de impresión terminada.
- 35

- Otro aspecto preferido de la presente invención son barnices de impresión que comprenden al menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, al menos un aglutinante polimérico y otros aditivos opcionales; al menos uno de los aglutinantes poliméricos comprende un poliéster de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiper-ramificado, de acuerdo con la invención, y también es el uso de los barnices de impresión de la invención para imprimación, como un barniz protector y para producir materiales de capas múltiples.
- 40

Los barnices de impresión de la invención originalmente no contienen colorantes pero aparte de eso, tienen los mismos componentes que las tintas de impresión de la invención ya descrita. Las cantidades de los componentes restantes aumentan correspondientemente.

- 45 De manera sorprendente, usando las tintas de impresión, especialmente las tintas para impresión de empaques, y los barnices de impresión con aglutinantes a base de poliésteres altamente ramificados e hiper-ramificados, se obtienen materiales de capas múltiples con excelente adhesión entre las capas individuales. La adición de promotores de adhesión ya no es necesaria. Especialmente sorprendente es el hecho que sin promotores de adhesión los resultados que se logran son incluso mejores que si se agregan promotores de adhesión. En particular se mejora significativamente la adhesión en películas polares.
- 50

Los poliésteres de la invención pueden usarse como un componente aglutinante, por ejemplo en composiciones de recubrimiento opcionalmente junto con otros aglutinantes que contienen grupos hidroxilo o grupos amino, como por ejemplo con hidroxi(met)acrilatos, hidroxiestirilo(met)acrilatos, poliésteres lineales o ramificados, poliéteres, policarbonatos, resinas de melamina o resinas de urea-formaldehído, junto con compuestos que son reactivos hacia

las funciones de carboxilo y/o hidroxilo, tales como por ejemplo isocianatos, isocianatos bloqueados, epóxidos, resinas de carbonatos y/o amino, de preferencia con isocianatos, epóxidos o resinas de amino, de mayor preferencia con isocianatos o epóxidos y muy particularmente preferible con isocianatos.

- 5 Los isocianatos son, por ejemplo, di- y poliisocianatos aromáticos y cicloalifáticos que tienen un promedio de funcionalidad de NCO de al menos 1,8, preferible de 1,8 a 5 y, particularmente preferible de 2 a 4, y también los isocianuratos, oxadiacinatrionas, iminooxadiacinatrionas, ureas, biurets, amidas, uretanos, alofanatos, carbodiimidas, uretoniminas y uretdionas.

- 10 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos habituales son los diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, derivados del diisocianato de lisina, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- ó 1,2-diisocianato de ciclohexano, 4,4'- ó 2,4'- di (isocianatociclohexil)-metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ó 2,4- ó 2,6- diisocianato-1-metilciclohexano, y
- 15 también diisocianatos aromáticos, tales como diisocianato 2,4- ó 2,6-toluileno y mezclas isoméricas de los mismos, diisocianato m- o p-xilileno, 2,4'- ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano y mezclas isoméricas de los mismos, diisocianato 1,3- ó 1,4-fenileno, diisocianato l-cloro-2,4-fenileno, diisocianato 1,5- naftileno, difenileno 4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato- 3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de tetrametilxilileno, 1,4-diisocianatobenceno o éter difenilo 4,4'-diisocianato.

- 20 También pueden estar presentes mezclas de estos diisocianatos.

- Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, diisocianatos uretdiona, poliisocianatos que contienen grupos biuret, poliisocianatos que contienen grupos amida, poliisocianatos que contienen grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que comprenden grupos oxadiacinatriona o grupos iminooxadiacinatriona, poliisocianatos modificados de carbodiimida- o uretonimina de diisocianatos de alquileo de
- 25 C₄-C₂₀ lineales o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos que tengan un total de 6 a 20 átomos de carbono o diisocianatos aromáticos que tengan un total de 8 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.

Los di- y poliisocianatos que pueden emplearse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) desde el 1% a 60% en peso respecto del diisocianato y poliisocianato (mezcla), preferible desde el 2% al 60% en peso y particularmente preferible del 10% al 55% en peso.

- 30 Se prefieren los di- y poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplos los diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos mencionados anteriormente, o mezclas de los mismos.

Se prefieren particularmente el diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianato-metilo)ciclohexano, diisocianato de isoforona y di(isocianatociclohexil)metano, muy particularmente se prefieren el diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno, especialmente se prefiere el diisocianato de hexametileno.

- 35 También se prefieren

- 1) Poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Particularmente se prefieren los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en especial aquellos a base de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. Los isocianuratos presentes son, en particular, isocianuratos tris-isocianatoalquilo y/o tris-isocianatocicloalquilo, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos generalmente, tienen un contenido de NCO desde el 10% al 30% en peso, en particular del 15% al 25% en peso, y una funcionalidad de NCO promedio del 2,6 al 4,5.
- 40

- 2) Diisocianatos de uretdiona con grupos isocianato enlazados de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, de preferencia alifática y/o cicloalifática, y en particular aquellos derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianatos de isoforona.
- 45

Los diisocianatos de uretdiona son productos cíclicos de la dimerización de diisocianatos. Los diisocianatos de uretdiona pueden usarse en las formulaciones de la invención como un solo componente o en una mezcla con otros poliisocianatos, especialmente aquellos mencionados en 1).

- 3) Poliisocianatos que tienen grupos biuret y grupos isocianato enlazados de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferible cicloalifática o alifática, especialmente tris(6-isocianatohehexil)biuret o sus mezclas con sus
- 50

homólogos superiores. Estos poliisocianatos que contiene grupos biuret generalmente tienen un contenido de NCO desde el 18% al 23% en peso y una funcionalidad de NCO promedio del 2,8 al 4,5.

4) Poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática o cicloalifática, preferible alifática o cicloalifática, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, al hacer reaccionar cantidades excesivas de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona con alcoholes monohídricos o polihídricos, tales como por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, alcohol estearílico, alcohol cetílico, alcohol laurílico, éter monometilo de etilenglicol, éter etilenglicol monoetilo, éter monometilo de 1,3-propandiol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol o alcoholes polihídricos como se listó anteriormente para los poliesteres, o mezclas de los mismos. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato generalmente tienen un contenido de NCO desde el 12% al 20% en peso y una funcionalidad promedio de NCO del 2,5 al 4,5.

5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazinatriona derivados preferiblemente de diisocianato hexametileno o diisocianato de isoforona. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazinatriona pueden prepararse de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos que comprenden grupos iminooxadiazinadiona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Tales poliisocianatos contienen grupos iminooxadiazinadiona que pueden prepararse a partir de diisocianatos por medio de catalizadores específicos.

7) Poliisocianatos modificados de carbodiimida y/o modificados de uretonimina.

Los poliisocianatos 1) y 7) pueden usarse en una mezcla, opcionalmente también en mezclas con diisocianatos.

Los grupos isocianato de los di- o poliisocianatos pueden presentarse en forma bloqueada. Ejemplos de agentes bloqueadores adecuados para los grupos NCO incluyen oximas, fenoles, imidazoles, pirazoles, pirazolinonas, triazoles, dicetopiperazina, caprolactama, ésteres malónicos o compuestos como se especifican en las publicaciones de Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99 y Prog. Org. Coat 9 (1981), 3-28, de D.A. Wicks y Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 36 (1999), 148 - 172 y Prog. Org. Coat. 41 (2001), 1-83 y también en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), vol. XIV/2, 61 y siguientes, Georg Thieme Verlag (editorial), Stuttgart 1963.

Por agentes bloqueadores o selladores se entienden los compuestos que transforman los grupos isocianato en grupos isocianato bloqueados (sellados o protegidos) que luego, por debajo de una temperatura conocida como la temperatura de desbloqueo, no muestran las reacciones usuales de un grupo isocianato libre. Los compuestos de este tipo con los grupos isocianato bloqueados son usados comúnmente en materiales de recubrimiento de cura dual o en barnices en polvo que son curados finalmente mediante el curado de isocianato.

Los compuestos de epóxido son aquellos que tienen al menos uno, preferiblemente al menos dos, de mayor preferencia de dos a diez grupos epóxido en la molécula.

Ejemplos adecuados incluyen olefinas epoxidadas, ésteres de glicidilo (por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo) de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, o éteres de glicidilo de polioles alifáticos o aromáticos. Los productos de este tipo se ofrecen comercialmente en gran cantidad. Particularmente se prefieren los compuestos de poliglicidilo del bisfenol tipo A, F o B y éteres de glicidilo de alcoholes polifuncionales, por ejemplo del butandiol, del 1,6-hexandiol, de la glicerina y del pentaeritritol. Ejemplos de compuestos de poliepóxido de este tipo son Epikote® 812 (valor de epóxido: aproximadamente 0,67 mol/100 g) y Epikote® 828 (valor de epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100g), Epikote® 1001, Epikote® 1007 y Epikote® 162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,61 mol/100 g), de la empresa Resolution, Rütapox® 0162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,58 mol/100 g), Rütapox® 0164 (valor de epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100 g) y Rütapox® 0165 (valor de epóxido: aproximadamente 0,48 mol/100 g) de la empresa Bakelite AG, y Araldit® DY 0397 (valor de epóxido: aproximadamente 0,83 mol/100 g) de la empresa Vantico AG.

Los compuestos de carbonato son aquellos que tienen al menos uno, preferiblemente al menos dos, de mayor preferencia dos o tres grupos carbonato en la molécula, que contienen preferiblemente grupos carbonato de alquilo de C₁-C₂₀ ubicados en los extremos, de mayor preferencia grupos carbonato de alquilo de C₁-C₄ ubicados en los extremos, muy preferiblemente, carbonato de metilo, carbonato de etilo o carbonato de n-butilo, ubicados en los extremos.

Además, se toman en consideración compuestos con grupos activos metilol o alquilalcoxi, especialmente grupos metilalcoxi, como por ejemplo productos eterificados de reacción de formaldehído con aminas, tales como melamina, urea, etc., productos de adición de fenol/formaldehído, grupos siloxano o silano y anhídridos, tal como se describen, por ejemplo, en la US 5,770,650.

- 5 Entre las resinas de amino preferidas, que son industrialmente conocidas y difundidas, de modo particular pueden aplicarse preferiblemente resinas de urea y resinas de melamina, tales como resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído.

Las resinas de urea adecuadas son aquellas que se obtienen haciendo reaccionar ureas con aldehídos y que opcionalmente pueden modificarse.

- 10 Ureas adecuadas son la urea, ureas N-sustituidas o N,N' -disustituidas, por ejemplo N-metil-urea, N-fenilurea, N,N'-dimetilurea, hexametilendiurea, N,N'-difetilurea, 1,2- etilendiurea, 1,3-propilendiurea, dietilentiurea, dipropilentiurea, 2-hidroxipropilendiurea, 2-imidazolidinona (etilenurea), 2-oxohexahidropirimidina (propilenurea) o 2-oxo-5-hidroxihexahidropirimidina (5-hidroxipropilenurea).

- 15 Opcionalmente, las resinas de urea pueden modificarse parcial o completamente, por ejemplo mediante la reacción con alcoholes mono- o polifuncionales, amoníaco o aminas (resinas de urea modificadas catiónicamente) o con (hidro)sulfitos (resinas de urea modificadas aniónicamente), en particular son adecuadas las resinas de urea modificadas por alcohol.

Los alcoholes considerados para la modificación son los alcoholes de C₁-C₆, preferiblemente alcohol alquílico de C₁-C₄ y, especialmente, metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-butanol.

- 20 Las resinas de melamina adecuadas son aquellas que se obtienen al hacer reaccionar melamina con aldehídos y que opcionalmente pueden modificarse total o parcialmente.

Los aldehídos particularmente adecuados son el formaldehído, acetaldehído, iso-butiraldehído y glicoxal.

- 25 Las resinas de melamina-formaldehído son productos de la reacción de melamina con aldehídos, por ejemplo con los aldehídos mencionados anteriormente, especialmente el formaldehído. Opcionalmente, los grupos metilol resultantes son modificados por eterificación con los alcoholes monohídricos o polihídricos mencionados anteriormente. Adicionalmente, las resinas de melamina-formaldehído también pueden modificarse tal como se describió anteriormente mediante la reacción con aminas, ácidos aminocarboxílicos o sulfitos.

- 30 La acción de formaldehídos sobre las mezclas de melamina y urea o sobre las mezclas de melamina y fenol produce resinas de melamina-urea-formaldehído y resinas de melamina-fenol-formaldehído que también pueden usarse de acuerdo con la invención.

Las resinas de amino indicadas son preparadas por métodos conocidos per se.

- 35 Ejemplos citados en particular son resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas de melamina monoméricas o poliméricas y resinas de melamina parcial o completamente alquiladas, resinas de urea, por ejemplo, ureas de metilol como resinas de formaldehído-urea, alcoxiureas tales como resinas butiladas de formaldehído-urea, pero también emulsiones de N-metilolacrilamida, emulsiones de isobutoximetilacrilamida, polianhídridos como, por ejemplo, anhídrido polisuccínico, y siloxanos o silanos tales como, por ejemplo, dimetildimetoxisilanos.

Se da particular preferencia a las resinas de aminoplasto, tales como resinas de melamina-formaldehído o resinas de formaldehído-urea.

- 40 Los barnices en los que los poliésteres de la invención pueden emplearse pueden ser barnices de base, barnices a base de agua convencionales, barnices líquidos sustancialmente libres de solvente y de agua (sistemas al 100%), barnices de base sólidos, sustancialmente libres de solvente y libres de agua (barnices en polvo y barnices en polvo pigmentados) o dispersiones de barnices en polvo sustancialmente libres de solvente, opcionalmente pigmentados (barnices de base de lechada en polvo). Estos pueden ser curados térmicamente, por radiación o mediante curado dual, y pueden ser de auto reticulación o externamente reticulados.

- 45 Los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados formados por el proceso de la invención son terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos de ácidos después de la reacción, es decir, sin modificación adicional. Regularmente se disuelven bien en diferentes solventes, por ejemplo en agua, en alcoholes tales como, por ejemplo,

metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

- 5 Por un poliéster de alta funcionalidad en el contexto de esta invención debe entenderse un producto que, además de los grupos éster que enlazan la estructura del polímero, también presenta al menos tres, preferiblemente, al menos seis, de mayor preferencia, al menos diez grupos funcionales, ubicados en los extremos y/o lados. Los grupos funcionales son grupos ácidos y/o grupos OH. En principio, no hay un límite superior en el número de grupos funcionales extremos o laterales, aunque los productos con un gran número de grupos funcionales pueden presentar propiedades no deseadas tales como, por ejemplo, alta viscosidad. Con mucha frecuencia, los poliésteres de alta
- 10 funcionalidad de la presente invención tienen no más de 500 grupos funcionales extremos y/o laterales, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales extremos y/o laterales.

- En una modalidad preferida de la invención, el poliéster de la invención puede prepararse de acuerdo con la variante a) empleando en una primera fase de la reacción, es decir por ejemplo durante la primera mitad del tiempo total de reacción, preferible durante el primer cuarto y particularmente durante los primeros 10% del tiempo total de reacción,
- 15 solo una pequeña porción, o ninguna, de la cantidad total de alcohol Cx x-hídrico, por ejemplo 0 a 90%, preferiblemente 0 a 75%, de mayor preferencia 10 a 66% y muy preferiblemente 25 al 50%.

La cantidad restante del alcohol Cx x-hídrico solo se emplea en la reacción cuando haya transcurrido la primera fase de la reacción mencionada arriba.

- 20 Esta realización de la reacción conduce a los poliésteres de la invención que son internamente de construcción sustancialmente lineal, aunque las ramificaciones se ubican sustancialmente en los extremos de la cadena.

- En una modalidad preferida adicional de la invención el poliéster de la invención puede prepararse de acuerdo con la variante b) empleando en la reacción solo una pequeña porción, o ninguna, de la cantidad total del ácido carboxílico D_y con valencia y, tal como 0 a 90%, preferiblemente 0 a 75%, de mayor preferencia 10 a 66% y, muy preferiblemente del 25 al 50%, en una primera fase de la reacción, es decir, por ejemplo, durante la primera mitad del tiempo total de la reacción, preferiblemente durante el primer cuarto y, de mayor preferencia, durante el primer
- 25 10% del tiempo total de la reacción.

La cantidad restante del ácido carboxílico D_y con valencia y solo se emplea en la reacción cuando haya transcurrido la primera fase de la reacción mencionada anteriormente.

- 30 Esta realización de la reacción también conduce a los poliésteres de la invención que son internamente de construcción sustancialmente lineal, aunque las ramificaciones se ubican sustancialmente en los extremos de la cadena.

- En una modalidad preferida adicional de la invención el poliéster de la invención puede prepararse de acuerdo con la variante a) empleando en la reacción solo una pequeña porción, o ninguna, de la cantidad total del alcohol B₂ dihídrico, por ejemplo 0 a 90%, preferiblemente 0 a 75%, de mayor preferencia 10 a 66% y, muy preferiblemente 25
- 35 a 50%, en una primera fase de la reacción, es decir, por ejemplo, durante la primera mitad del tiempo total de la reacción, preferiblemente durante el primer cuarto y, de mayor preferencia durante el primer 10% del tiempo total de la reacción.

La cantidad restante del alcohol B₂ dihídrico solo se emplea en la reacción cuando haya transcurrido la primera fase de la reacción mencionada anteriormente.

- 40 Este régimen de reacción conduce a los poliésteres de la invención que son internamente de construcción sustancialmente ramificada, mientras que las cadenas esencialmente lineales se extienden desde las ramificaciones.

- En una modalidad preferida adicional de la invención el poliéster de la invención puede prepararse de acuerdo con la variante b) empleando en la reacción solo una pequeña porción, o ninguna, de la cantidad total del ácido carboxílico divalente A₂, por ejemplo 0 a 90%, preferiblemente 0 a 75%, de mayor preferencia 10 a 66% y, muy preferiblemente 25 a 50%, en una primera fase de la reacción, es decir, por ejemplo, durante la primera mitad del tiempo total de la reacción, preferiblemente, durante el primer cuarto y, de mayor preferencia durante el primer 10% del tiempo total de la reacción.
- 45

La cantidad restante del ácido carboxílico divalente A₂ solo se emplea en la reacción cuando haya transcurrido la primera fase de la reacción mencionada anteriormente.

Este régimen de reacción conduce de igual modo a los poliésteres de la invención que son internamente de construcción sustancialmente ramificada, mientras que las cadenas esencialmente lineales se extienden desde las ramificaciones.

En una modalidad preferida adicional, los poliésteres de la invención pueden contener grupos funcionales adicionales además de los grupos funcionales ya obtenidos mediante la reacción. En este caso puede tener lugar una funcionalización durante la acumulación de peso molecular o bien posteriormente, es decir, después del final de la reacción real en las etapas a) y b). Esto significa que la conversión de los componentes A₂, B₂, C_x y/o D_y concluye en al menos 75%, preferiblemente al menos en 80%, de mayor preferencia al menos en 85%, muy preferiblemente al menos en 90%, en particular al menos en 95% y especialmente al menos en 97%. De acuerdo con la invención, se descarta una funcionalización con ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados durante la acumulación de peso molecular.

Si, antes o durante la acumulación de peso molecular, se agregan los componentes, que así como los grupos hidroxilo o carboxilo poseen grupos funcionales adicionales o elementos funcionales, entonces, se obtiene un polímero de poliéster con las funcionalidades diferentes a los grupos carboxilo o hidroxilo distribuidas aleatoriamente.

Adicionalmente, los grupos funcionales pueden ser, por ejemplo, grupos éter, grupos carbonato, grupos uretano, grupos urea, grupos tiol, grupos tioéter, grupos tioéster, grupos ceto o aldehído, grupos amino mono-, di- o trisustituidos, grupos nitrilo o isonitrilo, grupos carboxamida, grupos sulfonamida, grupos silano o siloxano, grupos de ácido sulfónico, de ácido sulfénico o ácido sulfínico, grupos de ácidos fosfónico, grupos vinilo o alilo o grupos lactona.

Pueden obtenerse efectos de este tipo, por ejemplo agregando unidades estructurales E funcionalizadas como compuestos durante la policondensación que, aparte de grupos hidroxilo o grupos carboxilo, portan otros grupos funcionales o elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, grupos carbonilo, ácidos sulfónicos o derivados de ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos o derivados de ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos o derivados de ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos o derivados de ácidos fosfínicos, grupos silano, grupos siloxano. Para la modificación por medio de grupos amida, durante la esterificación a manera de ejemplo pueden usarse adicionalmente etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2- (butilamino) etanol, 2- (ciclohexilamino) etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos superiores de alcoxilación del amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroximetilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)-aminometano, tris (hidroxietil)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isofofondiamina.

Para la modificación con grupos mercapto es posible usar, por ejemplo, mecaptoetanol. Los grupos amino terciarios pueden generarse incorporando, por ejemplo, N- metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden producirse, por ejemplo, condensando polieteroles con una funcionalidad de dos o más. La reacción con alcandioles de cadenas largas permite la introducción de residuos de alquilo de cadenas largas, la reacción con diisocianatos de alquilo o arilo genera poliésteres que tienen grupos alquilo, arilo y uretano.

La funcionalización subsiguiente se obtiene haciendo reaccionar el poliéster obtenido de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiper-ramificado con un reactivo de funcionalización adecuado que sea capaz de hacerlo reaccionar con los grupos OH y/o carboxilo del poliéster, en una etapa adicional del proceso.

Una funcionalización de los poliésteres de la invención, que contienen hidroxilo, con ácidos monocarboxílicos F, alifáticos, cicloalifáticos, saturados o insaturados, aralifáticos o aromáticos, puede tener lugar de acuerdo con la invención solo posteriormente, es decir, después de finalizar la reacción real en las etapas a) y b), en una etapa c) separada.

Los ácidos monocarboxílicos F saturados adecuados pueden comprender de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 30, de mayor preferencia de 4 a 25, muy preferiblemente de 6 a 20, y en particular de 8 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos monocarboxílicos F, saturados, adecuados, son el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico, ácido isononanoico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico y ácido α - o β -naftoico.

Los ácidos monocarboxílicos F, α,β -insaturados adecuados, pueden comprender de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 10, de mayor preferencia de 3 a 6, muy preferiblemente de 3 a 5 y en particular de 3 a 4 átomos de carbono.

5 Ejemplos de ácidos monocarboxílicos F, α,β -insaturados adecuados, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido mesacónico o ácido glutacónico; se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido crotónico; particularmente se prefieren: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido crotónico; muy particularmente se prefieren: ácido acrílico y ácido metacrílico y, en especial, ácido acrílico.

10 La reacción con ácidos monocarboxílicos F, saturados o insaturados, también puede tener lugar con los derivados de ácidos carboxílicos, en lugar de éstos; por ejemplo, con sus anhídridos, cloruros o ésteres, preferiblemente con sus anhídridos o ésteres, de mayor preferencia, con sus ésteres con alcoholes alquílicos de C_1 - C_4 y muy preferiblemente con sus ésteres de metilo.

15 Una reacción en el sentido de una esterificación puede tener lugar, por ejemplo, en presencia de al menos un catalizador de esterificación tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácidos arilo- o alquilo-sulfónicos, o mezclas de los mismos. Ejemplos de ácidos arilosulfónicos son el ácido bencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o ácido dodecylbencenosulfónico. Ejemplos de ácidos alquilosulfónicos son el ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico o ácido trifluorometanosulfónico. Las zeolitas o intercambiadores iónicos fuertemente ácidos también pueden usarse como catalizadores de esterificación. Se prefieren el ácido sulfúrico y los intercambiadores iónicos.

20 La temperatura de reacción es, generalmente, 40-160°C; puede ser aconsejable remover el agua formada durante la reacción por medio de un solvente formador de azeótropo tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno.

25 Si el agua presente en la mezcla de reacción no se remueve usando un solvente formador de azeótropo, entonces es posible removerla mediante desprendimiento con un gas inerte, preferiblemente un gas que contenga oxígeno, de mayor preferencia con aire o aire pobre.

30 Una reacción en el sentido de una transesterificación puede tener lugar, por ejemplo, en presencia de al menos un catalizador de transesterificación, por ejemplo compuestos de quelatos de metal; por ejemplo de hafnio, titanio, zirconio o calcio, alcoholatos de metal alcalino y de magnesio, compuestos de órgano-estaño o compuestos de calcio y litio, por ejemplo los óxidos, hidróxidos, carbonatos o haluros, pero preferiblemente alcoholatos de titanio, de magnesio o de aluminio.

El alcohol liberado durante la reacción de la transesterificación puede removerse, por ejemplo, por destilación, por desprendimiento (stripping), o aplicando vacío.

La temperatura de reacción asciende regularmente a 80-140°C.

35 Para evitar una polimerización en la reacción de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o de los derivados de los mismos, es aconsejable operar en presencia de inhibidores de polimerización habituales en el comercio, que son conocidos per se por el experto en la materia.

Los éteres de este tipo de ácidos carboxílicos α,β -insaturados con los poliésteres de la invención pueden emplearse, por ejemplo, en los materiales de recubrimiento curables con radiación.

40 Los poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse, por ejemplo, agregando moléculas que contengan grupos isocianato. A manera de ejemplo, es posible obtener poliésteres que contienen grupos uretano mediante reacción con isocianatos de alquilo o arilo.

45 Adicionalmente, es posible convertir los poliésteres de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo en polioles de poliéster-poliéter de alta funcionalidad mediante reacción con óxidos del alquilenos como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de isobutileno. Entonces, estos compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, en una forma soluble en agua.

Los poliésteres que pueden obtenerse de acuerdo con la invención tienen regularmente una viscosidad de no más de 100 Paxes (medidos a 80 °C de acuerdo con la DIN EN 3219).

Los poliésteres que se obtienen de acuerdo con la invención tienen regularmente una temperatura de transición vítrea desde -40 hasta 100 °C.

Los poliésteres que se obtienen de acuerdo con la invención poseen una suma del número ácido y del número de OH de acuerdo con la DIN 53240, parte 2 de hasta 500 mg KOH/g.

- 5 La temperatura de transición vítrea T_g se determina por el método DSC (Differential Scanning Calorimetry o calorimetría de exploración diferencial) de acuerdo con la ASTM 3418/82.

En una modalidad preferida de la presente invención, los poliésteres de la invención que tienen una T_g desde -40 a 60 °C se usan en tintas de impresión, ya que en este caso en particular, la tinta de impresión resultante presenta buena adhesión al sustrato, opcionalmente en combinación con la fuerza de adhesión frente a la capa superior.

- 10 En una modalidad preferida de la presente invención, los poliésteres de la invención que tienen una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 0 °C se usan en materiales de recubrimiento y pinturas. Este rango de temperatura de transición vítrea es ventajoso para lograr, por ejemplo, suficiente dureza de barniz y resistencia química.

Ejemplos

Ejemplos de los poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados de la invención

15 Ejemplo 1:

Poliéster formado de anhídrido 1,2 ciclohexandicarboxílico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexandiol

- 20 Se llenó un matraz de vidrio de cuatro cuellos de 250 ml que estaba equipado con un agitador, un termómetro interno, un tubo de entrada de gas para nitrógeno, un condensador de reflujo y una conexión para vacío con una trampa fría, con 58,8 g (0,38 mol) de anhídrido de ciclohexano-1,2-dicarboxílico, 28,6 g (0,21 mol) de pentaeritritol y 12,6 g (0,11 mol) de 1,4 -ciclohexandiol. Bajo una corriente moderada de nitrógeno, se agregó 0,1 g de óxido de di-n-butilestano, disponible comercialmente como Fascat® 4201 de la empresa Atochem, y la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 155 °C. Se aplicó una presión reducida de 60 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 9 horas. Después de enfriar se obtuvo el producto de la reacción como un sólido cristalino. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 2:

- 30 Poliéster formado de ácido adípico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexandiol. Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 1 con 58,2 g (0,40 mol) de ácido adípico, 22,6 g (0,17 mol) de pentaeritritol y 22,8 (0,16 mol) de 1,4-ciclohexandiol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,1 g de óxido de di-n-butilestano, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 135°C. Se aplicó una presión reducida de 70 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 4 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado como un líquido transparente, muy viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 3:

- 35 Poliéster formado de ácido adípico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexandimetanol

- 40 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 1 con 55,6 g (0,38 mol) de ácido adípico, 21,6 (0,16 mol) de pentaeritritol y 22,8 g (0,16 mol) de 1,4- ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,1 g de óxido de di-n-butilestano, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 135°C. Se aplicó una presión reducida de 60 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 4,5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente se obtuvo el poliéster como un líquido cristalino, muy viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 4:

Poliéster formado de anhídrido ftálico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexan-dimetanol

Se llenó el recipiente de reacción especificado en el ejemplo 1 con 55,9 g (0,38 mol) de anhídrido ftálico, 21,4 g (0,16 mol) de pentaeritritol y 22,7 g (0,16 mol) de 1,4 -ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,1 g de óxido de di-n-butilestaño, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 60 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 4 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado en forma de un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 5:

Poliéster formado de anhídrido ftálico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexandiol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 1 con 59,1 g (0,40 mol) de anhídrido ftálico, 15,4 g (0,11 mol) de pentaeritritol y 25,5 g (0,16 mol) de 1,4-ciclohexandiol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,1 g de óxido de di-n-butilestaño, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 70 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 7 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado en forma de un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 6:

Poliéster formado de ácido succínico, anhídrido ftálico, butandiol y triglicerina

Se llenó un matraz de vidrio de cuatro cuellos, de 1000 ml, que estaba equipado con un agitador, un termómetro interno, un tubo de entrada de gas, un condensador de reflujo y una conexión para vacío con una trampa fría con 150 g (1,27 moles) de ácido succínico, 8,2 g (0,055 mol) de anhídrido ftálico, 163,6 g (0,55 mol) de butandiol y 265,4 g (1,105 moles) de triglicerina (Poliglicerol-3, empresa Solvay). Gaseando con una corriente ligera de gas de nitrógeno, se agregaron 1000 ppm de ácido sulfúrico, en forma de 0,42 ml de una solución acuosa al 2%, y la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 130°C. Se aplicó una presión reducida de 20 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 15 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster en forma de un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 7:

Poliéster formado de ácido adípico, trimetilolpropano y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 233,8 g (1,6 moles) de ácido adípico, 118,1 g (0,88 mol) de trimetilolpropano y 22,8 g (0,16 mol) de 1,4 -ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,41 g de óxido de di-n-butilestaño, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 115°C. Se aplicó una presión reducida de 100 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 5,5 horas. Después de enfriar se obtuvo el producto como un líquido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en tabla 1.

Ejemplo 8:

Poliéster formado de ácido adípico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 233,8 g (1,6 moles) de ácido adípico, 119,8 g (0,88 mol) de pentaeritritol y 63,5 g (0,44 mol) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Después de agregar 0,42 g de óxido de di-n-butilestaño, la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 115°C. Se aplicó una presión reducida de 100 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura y presión indicadas durante 4 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster como un líquido transparente, muy viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 9:

Poliéster formado de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, trimetilolpropano y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó un matraz de vidrio de cuatro cuellos, de 4 L, equipado con un agitador, un termómetro interno, un tubo de entrada de gas, un condensador de reflujo y una conexión para vacío con una trampa fría con 1480 g (9,6 moles) de anhídrido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, 354,2 g (2,6 moles) de trimetilolpropano y 761,4 g (5,3 moles) de 1,4-

ciclohexandimetanol. Gaseando con una corriente ligera de nitrógeno, se agregaron 2,6 g de óxido de di-n-butilestano y la mezcla se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 115°C. Se aplicó una presión reducida de 110 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 10 horas. Después de enfriar se obtuvo el producto como un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 10:

Poliéster formado de anhídrido de ácido 1,2- ciclohexandicarboxílico, glicerina y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 9 con 1790 g (11,6 moles) de anhídrido de ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, 588 g (6,39 moles) de glicerina y 460,7 g (3,2 moles) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 2,8 g de óxido de di-n-butilestano y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 100 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 12 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado en forma de sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 11:

Poliéster formado de anhídrido de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, pentaeritritol y 1,4- ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 9 con 1480 g (9,6 moles) de anhídrido de ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, 719 g (5,3 moles) de pentaeritritol y 381 g (2,6 moles) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 2,6 g de óxido de di-n-butilestano y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 200 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 11 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado en forma de sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 12:

Poliéster formado de ácido adípico, glicerina y 1,4- ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 233,8 g (1,6 moles) de ácido adípico, 81 g (0,88 mol) de glicerina y 63,5 g (0,44 mol) de 1,4- ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,38 g de óxido de di-n-butilestano y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 130°C. Se aplicó una presión reducida de 110 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 8 horas. Después de enfriar se obtuvo poliéster hiper-ramificado como un líquido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 13:

Poliéster formado de ácido succínico, trimetilolpropano y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 188,9 g (1,6 moles) de ácido succínico, 118,1 g (0,88 mol) de trimetilolpropano y 63,5 g (0,44 mol) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,37 g de óxido de di-n-butilestano y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 130°C. Se aplicó una presión reducida de 110 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 8 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster hiper-ramificado como un líquido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 14:

Poliéster formado de ácido succínico, glicerina y 1,4-ciclohexandimetanol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 188,9 g (1,6 moles) de ácido succínico, 40,5 g (0,44 mol) de glicerina y 126,9 g (0,88 mol) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,36 g de óxido de di-n-butilestano y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 130°C. Se aplicó una presión reducida de 200 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se

mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 5 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster como un líquido transparente, muy viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 15:

Poliéster formado de ácido succínico, glicerina y 1,4-ciclohexandimetanol

- 5 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 377,9 g (3,2 moles) de ácido succínico, 162,1 g (1,76 moles) de glicerina y 126,9 g (0,88 mol) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,67 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 140°C. Se aplicó una presión reducida de 300 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 3 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster como un líquido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 16:

Poliéster formado de ácido succínico, pentaeritritol y 1,4 ciclohexandimetanol

- 15 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 188,9 g (1,6 moles) de ácido succínico, 119,8 g (0,88 mol) de pentaeritritol y 63,45 g (0,44 mol) de ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,37 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 125 °C. Se aplicó una presión reducida de 200 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 3 horas. Después de enfriar se obtuvo el poliéster en forma de un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 17:

- 20 Poliéster formado de anhídrido de ácido 1,2- ciclohexandicarboxílico, un pentaeritritol etoxilado y 1,4-ciclohexandimetanol

- 25 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en ejemplo 6 con 246,7 g (1,6 moles) de anhídrido de ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, 80 g (0,1 mol) de un pentaeritritol etoxilado (Poliol PP® 150 de Perstorp) y 126,9 g (0,88 mol) de 1,4-ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,44 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 135 °C. Se aplicó una presión reducida de 150 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 11 horas. Después de enfriar se obtuvo el producto como un sólido transparente.

Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 18:

- 30 Poliéster formado de anhídrido de ácido 1,2- ciclohexandicarboxílico, un trimetilolpropano etoxilado y 1,4-ciclohexandimetanol.

- 35 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 6 con 246,7 g (1,6 moles) de anhídrido de ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, 242 g (0,88 mol) de un trimetilolpropano etoxilado (Lupranol® VP9236, Elastogran GmbH) y 63,45 g (0,44 mol) de 1,4 -ciclohexandimetanol y se gaseó con nitrógeno. Se agregaron 0,55 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 400 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 11,5 horas. Después de enfriar se obtuvo el producto como un sólido transparente. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 19:

- 40 Poliéster formado de anhídrido ftálico, anhídrido de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico y etilenglicol

Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 1 con 30,0 g (0,203 mol) de anhídrido ftálico, 77,8 g (0,405 mol) de anhídrido de ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico y 45,7 g (0,737 mol) de etilenglicol y se gaseó con nitrógeno. Se agregó 0,1 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 120°C. Se aplicó una presión reducida de 20 mbar para separar el agua formada durante reacción. La

mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 7,5 horas. Se obtuvo poliéster hiper-ramificado en forma de un sólido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 20:

Poliéster formado de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico y etilenglicol

- 5 Se llenó el recipiente de la reacción especificado en el ejemplo 1 con 60,0 g (0,405 mol) de anhídrido ftálico, 38,9 g (0,203 mol) de anhídrido de ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico y 45,7 g (0,737 mol) de etilenglicol y se gaseó con nitrógeno. Se agregó 0,1 g de óxido de di-n-butilestaño y se calentó usando un baño de aceite a una temperatura interna de 120°C. Se aplicó una presión reducida de 20 mbar para separar el agua formada durante la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura y presión indicadas durante 6 horas.
- 10 Se obtuvo el poliéster hiper-ramificado en forma de un sólido transparente, viscoso. Los datos analíticos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Poliésteres de la invención

Ejemplo No.	Mw/ Mn (GPC)	Temperatura de transición vítrea (Tg, °C)	Número ácido (mg KOH/g)	Número-OH (mg KOH/g)
1	4050 / 2110	54,0	89	124
2	5220 / 1750	-16,9	136	269
3	15130/2830	-21,6	101	223
4	4980 / 1840	54,0	58	n.d
5	3080 / 1490	55,0	77	n.d
6	11900 / 3020*	n.d.	18	n.d
7	13190/3020	-25,0	92	n.d
8	10480/2520	-19,4	131	317
9	1360/1040	n.d.	137	78
10	2580 / 1320	28,3	160	187
11	3330 / 1410	51,0	92	149
12	12640/2940	-24,1	99	154
13	18030 / 3170	-26,0	87	144
14	2520/960	-10,0	136	125
15	1360 / 640	-23,3	196	257
16	2130 / 980	1,9	118	333
17	1840 / 700	5,0	168	n.d
18	1700 / 740	n.d.	37	n.d

Ejemplo No.	Mw/ Mn (GPC)	Temperatura de transición vítrea (Tg, °C)	Número ácido (mg KOH/g)	Número-OH (mg KOH/g)
19	1830 / 1290*	16,9	220	152
20	1840 / 1290*	1,6	145	164
n.d. = no determinado				

Análisis de los productos de la invención:

Los poliésteres fueron analizados por cromatografía de permeación del gel usando un refractómetro como detector. La fase móvil usada fue tetrahidrofurano o hexafluoroisopropanol, en el caso de las masas molares distinguidas con *; el estándar usado para determinar el peso molecular fue polimetacrilato de metilo (PMMA).

Las temperaturas de transición vítrea fueron determinadas por calorimetría de exploración diferencial (Differential Scanning Calorimetry o DSC), y se evaluó la segunda curva de calor.

El número ácido y el número OH fueron determinados en esta especificación de acuerdo con la DIN 53240, parte 2.

Ejemplos 21-31:

10 Uso de los poliésteres de la invención en formulaciones de barniz

Preparación de barniz:

Todas las mezclas de barniz fueron preparadas con una proporción estequiométrica de grupos isocianato a grupos de alcohol (índice 100) a temperatura ambiente.

15 La viscosidad fue ajustada a un tiempo de flujo de 20 s de acuerdo con la ISO 2431 y la EN 535 en la copa DIN 4. Los barnices fueron aplicados con rasqueta tipo caja sobre una lámina de metal como sustrato a temperatura ambiente, para dar un espesor de película húmeda de 180 µm. El espesor de la película de la pintura después del secado fue, en promedio, aproximadamente de 40 µm.

Como ejemplos comparativos se consideraron barnices obtenidos a partir de materias primas comerciales.

20 La Tabla 2 proporciona una sinopsis de la composición de los ejemplos de la invención y de los barnices comparativos.

Métodos de pruebas:

Las propiedades de los barnices se investigaron después de 24 horas de almacenamiento de las láminas pintadas en una habitación con ambiente controlado a 23°C y al 50% de humedad relativa del aire.

25 Todos los barnices investigados eran cristalinos y transparentes después de curarlos a una temperatura ambiente, a 80°C y a 130°C. Todos los barnices investigados, después de curarlos a 130°C por un periodo de 30 minutos, mostraron al menos 100 brochazos dobles en la prueba de doble brochazo de acetona.

Tiempo de derrame: medido sobre la base de la ISO 2431 y EN 535 en la copa DIN 4 a temperatura ambiente. Se indica el tiempo en segundos desde el principio del derrame hasta la ruptura del hilo o sucesión de líquido.

30 Prueba de doble brochazo de acetona: se frotó a mano una almohadilla de algodón empapada en acetona con golpes hacia adelante y atrás hasta que el recubrimiento de barniz fue agotado por frotación en toda la lámina. Se indica el número de brochazos dobles requeridos para lograr esto. La prueba fue terminada a los 100 brochazos.

Copa Erichsen: prueba de copa de acuerdo con la DIN EN ISO 1520, en mm de copa.

Prueba de Grabado con ácido sulfúrico: usando una pipeta, se aplicaron gotas de 25µm a una plancha de horno gradiente y este horno gradiente se calentó a 30-75 °C durante 30 minutos. Posteriormente, la lámina de metal fue lavada con agua y secada. El resultado que se indica es la temperatura más baja a la que aún se apreciaba un grabado con la vista.

- 5 Adhesión con corte reticular según DIN 53151, una valuación de 0 indica el mejor puntaje, una valuación de 5, el peor puntaje. En este contexto, véase también Goldberg y Streitberger, BASF Handbuch Lackiertechnik (Manual de la industria del barniz), Vincentz-Verlag (editorial) Hannover, 2002, página 395.

Contenido de no volátiles (NVC): se secó 1 g de la mezcla del barniz en un horno de aire forzado a 125 °C durante una hora y el peso residual se determinó en relación con el valor inicial (=100%).

- 10 Atenuación del péndulo König, en número de oscilaciones, basadas en la DIN EN ISO 1522.

- 15 Prueba de frotación, resistencia al rayado en la prueba Scotch-Brite: se unió una red de fibra (Scotchbrite®, 7448 tipo S ultra-fina) usando una cinta adhesiva de doble cara a la parte superior de un martillo de cerrajero de 500 g. El martillo se sostuvo con dos dedos en el extremo del mango y se movió hacia atrás y hacia adelante sobre la película de pintura en una línea, con golpes dobles uniformes, sin inclinarlo y sin una aplicación de fuerza adicional. Después de 50 golpes dobles, de un calentamiento posterior en un horno de aire forzado a 60°C durante 60 minutos (reflujo) y almacenamiento durante 4 horas a 23°C y 50% de humedad atmosférica relativa, se midió el brillo transversalmente a la dirección de la fricción. La tela no tejida de fibra fue reemplazada por una nueva tela no tejida después de cada prueba.

Medición del brillo: medidor de brillo Mikro TRI-Gloss a un ángulo de incidencia de 60°.

- 20 Resultado de las investigaciones de barniz a la temperatura de curación de 130°C

En general, el uso de los poliésteres hiper-ramificados conduce a un mejoramiento en la dureza, con elasticidad comparable y adhesión en el corte reticular, y a un mejoramiento en la resistencia al rayado sin disminución en la resistencia química (véase tabla 3).

- 25 En una comparación directa entre el ejemplo comparativo 21, un sistema de barniz que se distingue por una muy buena flexibilidad (copa Erichsen), y el ejemplo 22, al reemplazar el poliácrlato polioli por un poliéster hiper-ramificado de la invención se obtiene una dureza significativamente superior junto con una elasticidad mejorada. Igualmente se mejora la resistencia al rayado y el reflujo después de 50 golpes dobles.

- 30 Al reemplazar el poliisocianato a base de HDI por el isocianato más duro a base de IPDI, la dureza aumenta notablemente, con una elasticidad y una adhesión comparables en el corte reticular, así mismo se encuentra (ejemplo 23) una resistencia al rayado mejorada y una resistencia al ácido mejorada. Mediante la adición de un poliisocianato hiper-ramificado como reticulador también se mejora, una vez más, la resistencia al rayado (ejemplo 24).

- 35 En los ejemplos 25 (comparativo) y 26, resulta claro que en las mezclas de aglutinantes, reemplazando un componente de acrilato por un poliéster de la invención, también es posible lograr aumentos significativos del rendimiento del recubrimiento con respecto a la dureza, flexibilidad, resistencia química y resistencia al rayado.

Los ejemplos 29-31 muestran que, cuando se compara con sistemas de barniz a base de poliéster convencional (ejemplo 28 comparativo) se logra un rendimiento sustancialmente mejorado con respecto a la dureza, flexibilidad y adhesión. Así mismo, en el caso de la resistencia al rayado pueden reconocerse ventajas significativas evidentes, incluso frente a un sistema a base de acrilato (ejemplo 27 comparativo).

- 40 Resultado de las investigaciones de barniz a una temperatura de curado de 80°C

Los sistemas con los poliésteres de la invención como aglutinantes muestran en todos los ejemplos de la invención, excepto el ejemplo 22, un valor de 100 en la prueba de doble brochazo de acetona ya a los 30 minutos de curado a 80°C. La resistencia al ácido es consistentemente mejor frente a los ejemplos comparativos, así mismo la resistencia al rayado también se mejora significativamente.

45

ES 2 343 422 T5

Tabla 2: Composición de los sistemas de laca, pesos iniciales en g

Ejemplo	21 (comp)	22	23	24	25 (comp)	26	27 (comp)	28 (comp)	29	30	31
Macrynal SM	93,3			31,1	32,0		71,4		35,7		
636170BAC											
Macrynal SM					48,0	48,0					
600/60XBAC											
Desmophen								85,7			
680 BA											
Poliester del ejemplo 1, 50% en acetato de butilo		143,3	80,8	47,5							
Poliester del ejemplo 11						33,8			37,8	89,7	
11, 60% en acetato de butilo											
Poliester del ejemplo 9, 60% en acetato de butilo											85,6

Ejemplo	21 (comp)	22	23	24	25 (comp)	26	27 (comp)	28 (comp)	29	30	31
Basonat HI 100	30,0	30,0		10,0							
Vestanat T 1890					36,8	36,8	42,1	27,3	42,1	50,0	25,0
Basonat HYB			50,0	29,4							
Acetato de butilo	75,0	38,5	74,4	65,0	49,0	41,0	53,0	36,0	38,0	50,0	25,0
NVC [%]	51,3	48,0	34,3	40,0	46,4	46,9	47,4	53,1	50,2	46,8	50,8
Tiempo de flujo [s]	20,0	20,3	20,0	20,3	19,8	20,0	20,2	20,1	19,7	20,0	19,6

Tabla 3: Investigaciones de pintura después del curado a 130 °C durante 30 minutos

Ejemplo	21 (comp)	22	23	24	25 (comp)	26	27 (comp)	28 (comp)	29	30	31
Dureza del péndulo	148	156	162	156	146	151	149	136	149	159	166
Copas Erichsen [mm]	8,6	8,8	8,2	7,8	4,8	6,0	1,9	0,5	3,8	0,6	0,1
Corte reticular [valoración]	0,5	0	0	0	4	4,5	5	5	2	3	5
Prueba de grabado de ácido sulfúrico [°C]	49	46	54	52	51	54,5	64,5	63,5	68	65,5	57
Prueba de frotación 50 BD, brillo 60°	19,5	32,6	30,4	34,2	19,2	36,1	27,0	13,5	41,1	41,4	31,0

Ejemplo	21 (comp)	22	23	24	25 (comp)	26	27 (comp)	28 (comp)	29	30	31
Prueba de frotación 50 BD, reflujo brillo 60°	31,4	38,3	34,9	38,6	19,6	38,7	28,8	15,7	43,9	43,1	31,2

Tabla 4: Investigaciones de pintura después del curado a 80 °C durante 30 minutos

Ejemplo	21 (comp)	22	23	24	25 (comp)	26	27 (comp)	28 (comp)	29	30	31
Dureza del péndulo	135	99	138	151	144	142	144	139	144	137	140
Copas Erichsen [mm]	8,9	> 9,0	9,0	8,7	0,5	6,7	0,1	0,3	0,5	0,1	0,2
Corte reticular [valoración]	0	2	5	0,5	5	5	5	5	5	5	5
Pruebas de brochazos atrás y adelante con acetona [brochazos]	30	88	100	100	18	100	16	64	100	100	100
Prueba de grabado de ácido sulfúrico [°C]	43,0	44,0			44,0	46,0	49,5	62,5	58,5	54,0	48,5
Prueba de frotación 50 BD, brillo 60°	6,3	26,8	22,6	20,2							
Prueba de frotación 50 BD, reflujo brillo 60°	6,6	26,8	26,6	23,8							

5 BD = brochazos dobles (adelante y atrás)

Ingredientes usados:

- Macrynal® SM 636/70 BAC, empresa UCB, poliacrilato polioli, 70% en acetato de butilo, número de OH aproximadamente de 135 mg KOH/g.
- 5 - Macrynal® SM 600/60 XBAC, empresa UCB, poliacrilato polioli, 60% en xileno/ acetato de butilo, número de OH aproximadamente 100 mg KOH/g.
- Desmophen® 680 BAC, Bayer AG, poliesterol ramificado, 70% en acetato de butilo, número de OH aproximadamente 73 mg KOH/g.
- Basonat® HI 100, BASF AG, poliisocianato (isocianurato) a base de diisocianato de hexametileno, contenido de NCO aproximadamente 22.0%.
- 10 - Vestanat® T 1890, Degussa AG, poliisocianato (isocianurato) a base de diisocianato de isoforona, 70% en acetato de butilo/Solvesso 100, contenido de NCO aproximadamente 12.0%.
- Basonat® HYB, BASF AG, poliisocianato hiper-ramificado, 60% en acetato de butilo. Contenido de NCO aproximadamente 7.2%.

Tintas de impresión con poliésteres altamente ramificados o hiper-ramificados de la invención

- 15 La calidad de las tintas de impresión fue determinada por medio de la adherencia a diferentes medios de impresión.

Método de medición de la resistencia de la cinta de adhesión

El método de la prueba de "resistencia de la cinta de adhesión" se usa para determinar la adhesión de una película de tinta de impresión a un sustrato de impresión.

Preparación de las muestras

- 20 La tinta, diluida a viscosidad de impresión, se imprime en el sustrato de impresión predeterminado o se aplica usando una cuchilla raspadora de 6µm.

Procedimiento de la prueba

- 25 Se adhirió una tira de cinta adhesiva de 19 mm de ancho (Tesa®, Artículo BDF4104, Beiersdorf AG) a la película de la tinta de impresión, se presionó de manera uniforme y se arrancó nuevamente después de 10 segundos. Esta operación se repitió en el mismo lugar en la muestra de la prueba 4 veces, usando una nueva tira de cinta cada vez. Cada tira de cinta se adhiere sucesivamente a un papel blanco o, en el caso de tintas blancas, a un papel negro. La prueba se realiza inmediatamente después de la aplicación de la tinta.

Evaluación

- 30 La superficie de la muestra de la prueba se inspecciona para ver si presenta daños. La puntuación es de 1 (muy mal) a 5 (muy buena).

Las siguientes fórmulas (en partes en peso) fueron elegidas para los ejemplos:

Fórmula A estándar (comparativa)

70,0 preparación del pigmento (BASF Drucksysteme)

8,0 nitrocelulosa (Wolf)

- 35 1,0 oleamida (Croda)

0,5 ceras PE (BASF AG)

2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)

12,5 etanol

6,0 poliuretano PUR 7317 convencional (BASF)

Fórmula 1 (inventiva)

70,0 preparación del pigmento (BASF Drucksysteme)

5 8,0 nitrocelulosa (Wolf)

1,0 oleamida (Croda)

0,5 ceras PE (BASF AG)

2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)

12,5 etanol

10 6,0 polímero del ejemplo 12 (tabla 1), como una solución al 75% de concentración en etanol

Tabla 5: Aglutinante estándar en comparación con el polímero del ejemplo 12 (tabla 1)

Ejemplo	Sistema	Sustrato (película o lámina)	
		Polipropileno	Poliamida Emblem 1500
32 (comparación)	Formulación estándar A	1	2
33 (inventivo)	Formulación 1	4	5

Determinación de la resistencia de ensamblaje de laminados:

15 Para la preparación de empaques de ensamblaje se combinaron mediante laminación películas poliméricas impresas, tales como películas de poliamida, polietileno o polipropileno, con otros tipos de película tales como, por ejemplo, láminas de metal pero también películas poliméricas. Las propiedades de aplicación importantes de tales laminados para usarse como empaques laminados compuestos incluyen, además de la resistencia del preparado en condiciones de almacenamiento normal, también la resistencia de la combinación en condiciones exacerbadas, tales como al calentar o esterilizar, por ejemplo.

20 La calidad de las tintas de impresión de la invención fue evaluada determinando resistencia del ensamblaje. Se entiende por resistencia del ensamblaje la determinación de la adhesión de unión entre dos películas o láminas de metal unidas por laminación o extrusión.

Aparatos de medición y de prueba:

Probador de resistencia a la tensión de la empresa Zwick

25 Punzón (ancho: 15 mm)

Preparación de la muestra:

30 Deben cortarse longitudinalmente y transversalmente, con respecto a la trayectoria de la película, al menos 2 tiras (15 mm de ancho) de cada material bajo prueba. Para separar el ensamblaje, los extremos de las tiras perforadas pueden sumergirse en un solvente correspondiente (por ejemplo, 2-butanona) hasta que los materiales se separen unos de otros. Después, la muestra debe secarse cuidadosamente otra vez.

Realización de la prueba:

Los extremos des-laminados de las muestras de la prueba se sujetan en el probador de resistencia a la tensión. La película que menos se estire debe insertarse en la abrazadera superior. Cuando la máquina se enciende, el extremo de la muestra debe sostenerse en ángulo recto a la dirección de la tensión, asegurando así una tensión constante.

- 5 La velocidad de retirada es 100 mm/min, el ángulo de retirada de las películas separadas con respecto al complejo no separado es de 90°.

Evaluación:

El valor de ensamblaje es leído como un promedio, y registrado en N / 15mm.

Preparación de la muestra:

- 10 La tinta, diluida a viscosidad de impresión, se imprime en el sustrato especificado de impresión de poliamida (Emblem 1500) o se aplica usando una cuchilla raspadora de 6 µm. Al mismo tiempo, la película laminada de polietileno se recubre con la mezcla de adhesivo/endurecedor Morfree A415 (adhesivo) y C90 (endurecedor, Rohm & Haas), en una proporción de mezcla en peso de 100:40, de manera que resulte un espesor de la película de aproximadamente 6 µm (correspondiente a aproximadamente 2,5 g/m²). Luego, las dos películas se presionan juntas, de manera que la tinta de impresión y el adhesivo hacen contacto. Luego de la presión, las películas del ensamblaje se almacenan a 60 °C durante 5 días.
- 15

Las fórmulas elegidas para los ejemplos (en partes en peso) son las siguientes:

Fórmula B estándar (comparativa):

13,0 pigmento Heliogen® Blue D 7080 (BASF AG)

- 20 15,0 aglutinante (polivinilbutiral)

3,0 aditivo (polietilenimina, BASF AG)

69,0 etanol

Fórmula 1 (inventiva)

70,0 preparación del pigmento (BASF Drucksysteme)

- 25 8,0 nitrocelulosa (Wolf)

1,0 oleamida (Croda)

0,5 ceras PE (BASF AG)

2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)

12,5 etanol

- 30 6,0 polímero del ejemplo 12 (tabla 1), disuelto al 75% en etanol

Ejemplo 34: Valores del ensamblaje para el laminado de poliamida y polietileno

Valor de de ensamblaje (N/15 mm):

Sistema B estándar (comparativo): 3,93

Fórmula 1 (inventiva): 7,30

REIVINDICACIONES

1. Poliésteres de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados que se obtienen mediante reacción de al menos un ácido dicarboxílico (A₂) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, o derivados de los mismos y,
5 al menos un alcohol (B₂) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, dihídrico, que contiene 2 grupos OH, pero no contiene otras funcionalidades adicionales, con
a) al menos un alcohol (C_x) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, x-hídrico, que contiene más de dos grupos OH y x representa un número mayor a 2,
o
b) al menos un ácido carboxílico (D_y) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, o derivados de los mismos, que
10 contienen más de dos grupos ácidos, e y es un número mayor a 2,
en cada caso opcionalmente en presencia de otras unidades estructurales E funcionalizadas
y
c) a continuación, opcionalmente reacción con un ácido monocarboxílico F; el peso molecular del poliéster M_n es de al menos 500 g/mol y la polidispersidad M_w/M_n es de 1,2-50
15 y
la proporción de los grupos reactivos de todos los componentes en la mezcla de reacción se elige de tal manera que se establece una relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo o derivados de los mismos de 5:1 a 1:5, y la reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos
20 en el caso de la variante a) la temperatura de transición vítrea T_g de los poliésteres es de -40 °C hasta 100 °C, y en el caso de la variante a) el grado de ramificación es de 10 a 99,9%.
2. Un proceso para preparar poliésteres, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se hace reaccionar al menos un ácido dicarboxílico (A₂) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, o derivados de los mismos, y al menos un alcohol (B₂) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático di-hídrico que contiene 2 grupos OH, con, o bien
25 a) al menos un alcohol (C_k) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, x- hídrico, que tiene más de dos grupos OH y x representa un número mayor a 2,
o bien
b) al menos un ácido carboxílico (D_y) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, o su derivados, que contiene más de dos grupos ácidos e y representa un número mayor a 2, opcionalmente en cada caso en presencia de otras
30 unidades estructurales funcionalizadas E adicionales
y
c) opcionalmente sigue una reacción con un ácido monocarboxílico F,
y en el caso de la variante a) la temperatura de transición vítrea T_g de los poliésteres es de -40 °C hasta 100 °C; y en el caso de la variante a) el grado de ramificación es de 10 hasta 99,9%.
35 3. Poliésteres y proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados porque** la proporción de los grupos reactivos en la mezcla de reacción se elige de tal manera que se establezca una relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo, o derivados de los mismos, de 4:1 a 1:4.
4. Poliésteres y proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados porque** la proporción de los grupos reactivos en la mezcla de reacción se elige de tal manera que se establezca una relación
40 molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo, o derivados de los mismos, de 3:1 a 1:3.

5. Poliésteres y proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados porque** el ácido monocarboxílico F es un ácido monocarboxílico con 8 a 20 átomos de carbono.
6. Poliésteres y proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** el ácido monocarboxílico F se selecciona del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido glutacónico.
7. Poliésteres y proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes con una suma del número ácido y número de OH según DIN 53240, parte 2 de hasta 500 mg KOH/g.
8. Utilización de poliésteres de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, con una temperatura de transición vítrea T_g es de -40°C a 60°C en una tinta de impresión.
9. Uso de poliésteres de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como agente tixotrópico o como unidad estructural para preparar polímeros de poliadición o policondensación en adhesivos, sellantes, elastómeros moldeables o espumas.
10. Tintas de impresión, adhesivos, recubrimientos, espumas, revestimientos y barnices que contienen al menos un poliéster de alta funcionalidad, altamente ramificado o hiper-ramificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 3 a 7 o productos de poliadición o policondensación preparados a partir de un poliéster de alta funcionalidad, altamente ramificado e hiper-ramificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 3 a 7.