



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 543**

51 Int. Cl.:

C08G 83/00 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04765889 .3**

96 Fecha de presentación : **08.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1675887**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2006**

54

Título: **Poliésteres hiper-ramificados con grupos etilénicamente insaturados.**

30

Prioridad: **14.10.2003 DE 103 48 463**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Stumbe, Jean-Francois;**
Bruchmann, Bernd;
Häring, Dietmar y
Heischkel, Yvonne

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 543 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliésteres hiper-ramificados con grupos etilénicamente insaturados

La presente invención se refiere a poliésteres hiper-ramificados con grupos etilénicamente insaturados, que pueden obtenerse mediante reacción de

- 5 (c) al menos un compuesto, que tiene al menos un enlace doble etilénico, con al menos un poliéster hiper-ramificado que puede obtenerse mediante condensación de

(a) al menos un ácido dicarboxílico o de al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional

o

- 10 (b) de al menos un ácido tricarboxílico o ácidos policarboxílicos superiores o al menos un derivado de los mismos con al menos un diol.

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados y al uso de los poliésteres hiper-ramificados obtenidos de esta manera, que tienen grupos insaturados, como aglutinantes, por ejemplo en composiciones curables por radiación, como por ejemplo en revestimientos, pinturas, recubrimientos y pegamentos, así como tintas de impresión.

- 15

Poliésteres hiper-ramificados, altamente funcionales, modificados y dendrímeros a base de poliésteres son conocidos como tales, véase por ejemplo WO 96/19537, y ya se consumen en algunas aplicaciones, como por ejemplo en calidad de modificador de impacto. Sin embargo, los dendrímeros son demasiado caros para muchas aplicaciones porque las síntesis imponen altos requisitos de rendimientos de las reacciones de estructuración y de pureza de los productos intermedios y finales y requieren reactivos muy costosos para el consumo industrial a gran escala.

- 20

WO 93/17060 divulga un método para la preparación de poliésteres dendriméricos. Un poliol como molécula iniciadora, por ejemplo, trimetilolpropano, reacciona con ácido dimetilolpropiónico en una cantidad tal que se produce un dendrímero de primera generación. Los dendrímeros de generaciones superiores se producen mediante adición a pasos de ácido dimetilolpropiónico. A continuación, el poliéster obtenido puede funcionalizarse aún más. El método divulgado es muy complicado y permite poca flexibilidad.

- 25

En WO 00/64975 el poliéster Boltorn® H20 estrictamente dendrimérico reacciona con ácido acrílico y un alcohol polifuncional con un peso molecular de máximo 2000 g/mol y se usa en formulaciones de pintura.

En WO 00/59982 se describe la reacción de poliésteres denominados hiper-ramificados con metacrilato de glicidilo, por ejemplo (véase página 9). De la descripción puede inferirse, sin embargo, que por poliésteres hiper-ramificados en el contexto de WO 00/59982 pueden entenderse oligoméros estructurados como dendrímeros de la primera generación (página 1, línea 31 y siguientes).

- 30

La síntesis de poliésteres dendrímeros es, tal como se describe arriba, complicada y poco flexible. Las propiedades de aplicación todavía pueden mejorarse en muchos casos.

La tarea consistió, por lo tanto, en suministrar un método para producir nuevos poliésteres con grupos insaturados el cual impida las desventajas conocidas del estado de la técnica. Finalmente, la tarea consistió en suministrar usos para poliésteres con grupos insaturados.

- 35

Ahora se ha encontrado de manera sorprendente que la tarea puede resolverse mediante los poliésteres hiper-ramificados definidos al comienzo.

Poliésteres hiper-ramificados en el sentido de la presente invención no son uniformes molecular ni estructuralmente. Se distinguen por su no uniformidad molecular y estructural de los dendrímeros que tienen uniformidad estructural y molecular.

- 40

Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, que tienen grupos insaturados, pueden obtenerse mediante reacción de al menos un poliéster hiper-ramificado, el cual puede obtenerse mediante condensación de

(a) al menos un ácido dicarboxílico o de al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol que es al menos trifuncional

o

5 (b) de al menos un ácido tricarboxílico o ácido policarboxílico superior o de al menos un derivado del mismo con al menos un diol

con (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble etilénico.

10 Los ácidos dicarboxílicos según la variante (a) incluyen, por ejemplo, ácido oxálico, ácido mmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, 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 así como ácido cis- y trans-ciclopentan-1,3-dicarboxílico, en cuyo caso los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios residuos seleccionados de grupos alquilo de C₁-C₁₀, como por ejemplo metilo, etilo, n-propil, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, grupos cicloalquilo de C₃-C₁₂, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

grupos alquilenos como metileno o etilideno o

20 grupos arilo de C₆-C₁₄ 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, preferible fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferible fenilo.

Como representantes ejemplares de los carbonos dicarboxílicos sustituidos pueden nombrarse ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

25 Los ácidos dicarboxílicos según la variante (a) también incluyen ácidos insaturados etilénicamente como, por ejemplo, ácido maléico y ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Además pueden emplearse mezclas de dos o más de los representantes previamente mencionados.

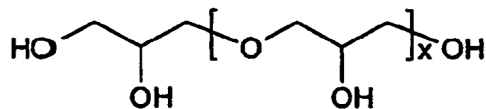
Los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse o bien como tales o en forma de derivados.

30 Por derivados se entienden preferiblemente los anhídridos concernidos en forma monomérica o también polimérica, ésteres de mono- o dialquilo, preferible ésteres de mono- o dimetilo o los ésteres correspondientes de mono- o dietilo, pero también los ésteres de mono- y dialquilo derivados de alcoholes superiores como, por ejemplo, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, también ésteres de mono- y divinilo así como ésteres mixtos, preferible éster de metiletilo.

35 En el contexto de la presente invención también es posible emplear una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente en el contexto de la presente invención es posible emplear una mezcla de diversos derivados de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

Particularmente se prefiere emplear ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres mono- o dimetilicos. Muy particularmente se emplea ácido adípico.

40 Como alcoholes al menos trifuncionales según la variante (a) pueden nombrarse: glicerina, butan-1,2,4-triol, n-pentan-1,2,5-triol, n-pentan-1,3,5-triol, n-hexan-1,2,6-triol, n-hexan-1,2,5-triol, n-hexan-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol; alcoholes de azúcar como, por ejemplo, mesoeritritol, treitol, sorbitol, manitol o mezclas de los alcoholes anteriores al menos trifuncionales. También son adecuados oligómeros de glicerina, por ejemplo de la fórmula general III



III

en cuyo caso x es un número entero en el rango de 1 a 10, preferible 1 a 5 y particularmente preferible 2 a 3. Naturalmente también son adecuadas mezclas de diversos oligómeros de glicerina y de oligómeros de glicerina con glicerina.

- 5 También son adecuados polieterpolioles que pueden obtenerse mediante etoxilación y/o propoxilación de compuestos con al menos 3 grupos que tienen átomos ácidos de H. Se prefiere etoxilación.

Ejemplos de compuestos que tienen al menos 3 grupos con átomos ácidos de H abarcan alcoholes, en particular alcoholes saturados que tienen al menos 3 grupos OH, como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano o pentaeritritol. Pero también pueden emplearse aminas o aminoalcoholes adecuados como, por ejemplo, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina, tris(hidroximetil)aminometano o diisopropiletanolamina.

El grado de etoxilación se encuentra usualmente entre 0,1 y 10 unidades de óxido de etileno por grupo con H ácidos. Se prefieren 1 a 6 y particularmente se prefieren 2 a 5 unidades. El peso molecular promedio M_n de los polieterpolioles empleados se encuentra usualmente entre 100 y 1000 g/mol. Se emplean preferiblemente

También son adecuadas moléculas en forma de estrella con al menos 3 brazos de bloques de PPO-PEO.

Se prefieren glicerina, triglicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritritol.

Ácidos tricarbónicos o ácidos policarbónicos según la variante (b) son, por ejemplo, ácido 1,2,4-benzenotricarbónico, ácido 1,3,5-benzenotricarbónico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico así como ácido melítico.

Ácidos tricarbónicos o ácidos policarbónicos pueden emplearse como tales en la reacción de la invención o en forma de derivados.

Por derivados se entienden preferiblemente los anhídridos concernidos en forma monomérica o también polimérica, ésteres mono-, di- o triálqulicos, preferible ésteres mono-, di- o trimetilicos o los ésteres mono-, di- o trietilicos correspondientes, pero también los mono-, di- y triésteres derivados de alcoholes superiores como, por ejemplo, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además ésteres mono-, di- o trivinílicos así como ésteres mixtos de metiletilo.

En el contexto de la presente invención también es posible emplear una mezcla de un ácido tri- o policarbónico y de uno o varios de sus derivados. Igualmente es posible en el contexto de la presente invención emplear una mezcla de varios distintos derivados de uno o varios ácidos tri- o policarbónicos.

Dioles en el sentido de la variante (b) de la presente invención son, 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, 1,10-decandiol, 1,2-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,2-dodecandiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, ciclopentandioles, ciclohexandioles, inositol y derivados, (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 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ o polipropilenglicoles $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores, en cuyo caso n es un número entero y $100 > n \geq 4$. En tal caso uno o también ambos grupos hidroxilo en los dioles nombrados previamente pueden reemplazarse por grupos SH, como por ejemplo en mercaptoetanol. Se prefieren etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo en las variantes (a) y (b) es de 2:1 a 1:2, en particular 1,5:1 a 1:1,5.

Alcoholes al menos trifuncionales según la variante (a) pueden tener grupos hidroxilo respectivamente de igual reactividad.

Pero alcoholes al menos trifuncionales según la variante (a) también pueden tener grupos hidroxilo con al menos dos reactividades diferentes químicamente.

- 5 La reactividad diferente de los grupos hidroxilo en este caso puede basarse en causas químicas (por ejemplo grupos OH primarios/secundarios/terciarios) o en causas estéricas. Aquí también se prefieren compuestos, reactivos con grupos ácidos, cuyos grupos OH son al inicio igualmente reactivos en los cuales, sin embargo, puede inducirse una caída en la reactividad mediante reacción con al menos un grupo ácido condicionada por influencias estéricas o electrónicas en los grupos OH restantes. Este es el caso, por ejemplo, al usar trimetilolpropano o pentaeritritol.

- 10 Por ejemplo, el triol puede ser un triol que tiene grupos hidroxilo primarios y secundarios, preferiblemente es glicerina.

Según la variante (a) puede emplearse alcohol al menos trifuncional también como una mezcla de alcoholes con una funcionalidad media de hidroxilo mayor a 2.

- 15 Según la variante (b) puede usarse ácido tricarboxílico o ácido carboxílico superior también como mezcla de ácidos carboxílicos con una funcionalidad de COOH media mayor a 2.

- 20 Como compuestos con al menos un enlace doble etilénico pueden nombrarse preferiblemente compuestos con enlace doble etilénico ubicado al extremo, es decir uno de los dos átomos de carbono del enlace doble C-C tiene solo átomos de hidrógeno como sustituyentes. Compuestos con enlace doble insaturado etilénico pueden ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, alcoholes insaturados, aminas insaturados y, en particular, ésteres insaturados de ácido carboxílico.

Ejemplos de compuestos con al menos un enlace doble etilénico son compuestos de las fórmulas generales 1a o 1b,



en las cuales las variables se definen tal como sigue:

R¹ se selecciona de

- 25 alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente preferible alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo;

o hidrógeno,

- 30 muy particularmente se prefieren hidrógeno y metilo;

R² se selecciona de

- 35 alquilo de C₁-C₁₀ ramificado o sin ramificar, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente preferible alquilo de C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo;

COOH, alqueno de C₂-C₆, como por ejemplo -CH=CH₂, sin-CH=CH-CH₃, anti-CH=CH-CH₃, y muy particularmente preferible hidrógeno.

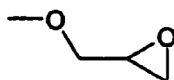
X se selecciona de halógeno, como F, Br, I y particularmente Cl, y $O-R^3$, en cuyo caso

R^3 se selecciona de hidrógeno o

- 5 de alquilo de C_1-C_{10} ramificado o sin ramificar, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propil, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente preferible alquilo de C_1-C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo;

de alquilo de C_1-C_{10} ramificado o sin ramificar que tiene al menos un grupo funcional como -OH, -SH, -NH₂, -NH-alquilo de C_1-C_{10} , -NH-CO-alquilo de C_1-C_{10} , en particular 2-hidroxi metilo, 2-aminoetilo, 2-mercaptoetilo, 3-hidroxi propilo, 3-aminopropilo, ω -hidroxi-n-butilo, ω -amino-n-butilo,

- 10 derivados de polietilenglicol de la fórmula general $-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, en cuyo caso n es un número entero de 2 a 100, preferible hasta 50 y particularmente preferible hasta 10, derivados de polipropilenglicol de la fórmula general $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_n-H$, en cuyo caso n se define tal como se hizo previamente, glicidilo;



- H-CO (formilo) o

- 15 - de alquilo(C_1-C_{10})-CO ramificado o sin ramificar, como acetilo, propionilo, n-butirol, n-valerilo,

- arilo de C_6-C_{10} -CO como α -naftilo, β -naftilo y en particular benzoilo.

Otros ejemplos de compuestos que tienen al menos un enlace doble etilénico son

- 20 Ácidos carboxílicos insaturados que tienen 3 a 30 átomos de carbono y uno a cinco dobles enlaces de C-C, como por ejemplo ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ricinoleico, ácido erúico (cis- $CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$, ácido oleico, ácido eleosteárico (ácido cis,trans, trans-9,11,13-octadecatrienoico), ácidos carboxílicos insaturados con 3 a 30 átomos de carbono y de uno a cinco enlaces dobles C-C en mezcla con ácidos carboxílicos saturados; mezclas de este tipo pueden obtenerse por ejemplo como aceites naturales o modificados, como por ejemplo aceite de linaza, aceite de haba de soja, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de ricino, aceite de ricino dehidrogenado;

- 25 Alcoholes insaturados con 3 a 40 átomos de C y con uno a cinco enlaces dobles C-C, como por ejemplo alcohol alílico, hex-1-en-3-ol, hex-2-en-1-ol;

Aminas insaturadas con 3 a 20 átomos de C y con uno a cinco enlaces dobles C-C, como por ejemplo alilamina y hex-1-en-3-amina.

- 30 También son adecuados los éteres de di- y polioles en los que al menos un grupo hidroxilo se eterifica con un alcohol insaturado y al menos un grupo hidroxilo no se eterifica, por ejemplo éter dialilo de trimetilolpropano, éter monoalilo de trimetilolpropano, éter monovinilo de 1,6-hexandiol, en cuyo caso más grupos hidroxilo pueden eterificarse con alcoholes saturados.

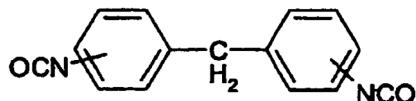
- 35 Además son adecuados los ésteres de di- y polioles en los que al menos un grupo hidroxilo se esterifica con un ácido insaturado y al menos un grupo hidroxilo no se esterifica, en cuyo caso pueden esterificarse más grupos hidroxilo con ácidos saturados, por ejemplo tri(met)acrilato de pentaeritritol, éter trialilo de pentaeritritol, di(met)acrilatmonoestearato de pentaneritritol.

Adicionalmente pueden nombrarse ésteres de vinilo como, por ejemplo, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

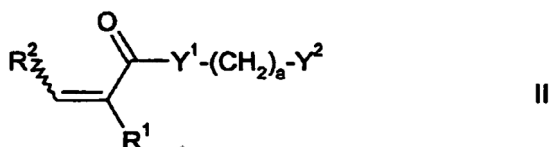
Además han de nombrarse monoepóxidos de dienos y trienos como, por ejemplo, monoepóxido de butadieno.

- 40 También han de nombrarse haluros insaturados con 2 a 20 átomos de C y con uno a cinco enlaces dobles C-C, como por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo.

También han de nombrarse (met)acrilatos de isocianato como se divulgan, por ejemplo, en DE-A 100 38 617 y en EP-A 1 110 946, en particular productos de reacción de di- o triisocianatos tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de difenilmetano (véase la fórmula),



5 con compuestos de la fórmula general II



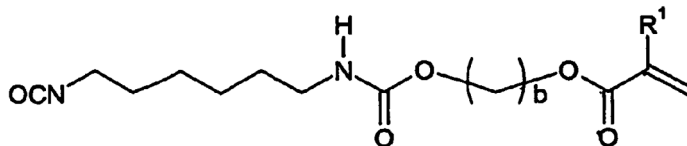
En la fórmula II las variables R^1 y R^2 son como se ha definido previamente y las demás variables se definen como sigue:

a significa un número entero en el rango de 2 a 20, preferiblemente en el rango de 2 a 4

10 Y^1 se selecciona de oxígeno, azufre o NH,

Y^2 se selecciona de -OH, -SH o NH_2 .

(Met)acrilatos de isocianato particularmente preferidos son



15 con R^1 tal como se define arriba y en particular hidrógeno y metilo, y b es un número entero en el rango de 2 a 6, muy particularmente de 2 a 4.

También han de nombrarse silanos halogenados insaturados, se prefiere $ClSi(CH_2CH=CH_2)_3$.

También han de nombrarse aminas insaturadas de las fórmulas generales R^5-NH_2 y R^5R^6NH , en cuyo caso R^5 es un residuo alquénico de C_2-C_{20} con uno a tres enlaces dobles de C-C y R^6 se selecciona de alquilo de C_1-C_{10} , el cual es tal como se definió previamente, y de R^5 . Aminas insaturadas preferidas son dialilamina y alilamina.

20 Poliésteres hiper-ramificados según la invención, que tienen grupos insaturados etilénicamente, tienen por lo regular un peso molecular promedio M_n de 600 g/mol a 50.000 g/mol, preferible de 950 g/mol a 20.000 g/mol.

Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, que tienen grupos insaturados etilénicamente, regularmente tienen un peso molecular promedio M_w de 1000 g/mol a 100.000 g/mol, preferible de 1100 g/mol a 50.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

25 Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, los cuales tienen grupos insaturados etilénicamente usualmente se obtienen como mezclas difícilmente separables de distintos isómeros, oligo- y polímeros estructurales.

30 Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, los cuales tienen grupos etilénicamente insaturados, tienen en promedio al menos un grupo insaturado por molécula, preferiblemente en promedio al menos 2 y particularmente preferible al menos 3. El número de los grupos etilénicamente insaturados por molécula puede

determinarse mediante métodos conocidos de por sí, por ejemplo mediante determinación del número de yodo o mediante combinación de espectroscopia UV/vis y espectroscopia ¹HNMR. En el contexto de la presente invención también son válidos los poliésteres hiper-ramificados con solo un grupo insaturado etilénicamente en promedio en calidad de poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados etilénicamente de acuerdo con la invención.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, la polidispersidad de los poliésteres hiper-ramificados según la invención, los cuales tienen grupos insaturados etilénicamente, es de 1,05 a 50, preferible de 1,1 a 40, particularmente preferible de hasta 30 y muy particularmente preferible de hasta 10.

- 10 Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, los cuales tienen grupos insaturados etilénicamente, usualmente son muy fácilmente solubles, es decir que pueden representar soluciones claras con hasta 50 % en peso, en algunos casos incluso hasta 80 % en peso, de los poliésteres de la invención con grupos insaturados etilénicamente en, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), acetato de n-butilo, etanol y numerosos otros solventes, sin que sean detectables a simple viste partículas de gel.

- 15 Poliésteres hiper-ramificados de acuerdo con la invención, con grupos insaturados etilénicamente se distinguen por porciones particularmente pequeñas de descoloraciones y formaciones de resina. Para la definición de polímeros hiper-ramificados véase también: P.J. Flori, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8.

Otro objeto de la presente invención son métodos para producir los poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados etilénicamente de acuerdo con la invención.

- 20 En una variante que en lo sucesivo también se denomina variante A el método de la invención se caracteriza porque se sintetiza al menos un poliéster hiper-ramificado mediante condensación de

(a) al menos un ácido dicarboxílico o de al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional

o

- 25 (b) de al menos un ácido tricarboxílico o de ácido policarboxílico superior o de al menos un derivado del mismo con al menos un diol,

y después reacciona con (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble insaturado etilénicamente.

En otra variante, que en lo sucesivo también se denomina variante B, el método de la invención se caracteriza porque se sintetiza al menos un poliéster hiper-ramificado de la invención, que tiene grupos etilénicamente insaturados, mediante condensación de

- 30 (a) al menos un ácido dicarboxílico o de al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional

o

(b) de al menos un ácido tricarboxílico o de ácido policarboxílico superior o de al menos un derivado del mismo con al menos un diol,

- 35 en presencia de (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble etilénicamente insaturado.

- En lo sucesivo se definen grupos funcionales de compuestos (c), que tienen al menos un enlace doble etilénicamente insaturado, que pueden reaccionar con grupos funcionales de poliésteres, de manera simplificada como grupos funcionales de compuestos (c). De manera correspondiente, los grupos hidroxilo o grupos carboxilo de los poliésteres hiper-ramificados, los cuales pueden reaccionar con los grupos funcionales respectivos de (c), también se denominan de manera simplificada como grupos funcionales del poliéster hiper-ramificado.
- 40

En lo sucesivo las ejecuciones se refieren a ambas variantes del método de la invención si no se indica expresamente algo diferente.

Las clases de sustancias (a), (b) y (c) son como se han definido previamente.

Para realizar el método de la invención según la variante A se lleva a cabo un proceso de dos etapas. Para realizar el método de la invención según la variante B se lleva a cabo un proceso de una etapa.

Para realizar el método de la invención según la variante A se selecciona preferiblemente una proporción de

a) al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional o

b) de al menos un ácido tricarboxílico o un ácido policarboxílico superior o al menos un derivado del mismo con al menos un diol, de tal manera que la proporción entre los grupos carboxilo o los grupos carboxilo derivatizados y los grupos hidroxilo sea de aproximadamente 2 : 1 a 1 : 2, preferible de 3 : 2 a 2 : 3.

A continuación, al realizar el método de la invención según la variante A se adiciona tanto compuesto con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado (c) que la proporción entre grupos funcionales del poliéster hiper-ramificado y los grupos funcionales de (c) se encuentra en el rango de 100 : 1 a 1 : 10, preferiblemente 20 : 1 a 1 : 2, particularmente hasta 1 : 1.

Para realizar el método de la invención según la variante B se selecciona preferiblemente una relación de

a) al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional

o

b) de al menos un ácido tricarboxílico o un ácido policarboxílico superior o al menos un derivado del mismo con al menos un diol

y

c) al menos un compuesto con al menos un enlace doble etilénicamente insaturado de tal modo que la proporción entre los grupos carboxilo o los grupos carboxilo derivatizados según (a) o (b) y los grupos hidroxilo según (b) o (a) se encuentra en el rango de 3 : 1 a 1 : 3. Además, la cantidad de (c) se selecciona de tal manera que la relación molar entre los grupos funcionales del poliéster hiper-ramificado formado in situ y los grupos funcionales de (c) se encuentra en el rango de 100:1 a 1 : 10, preferible 20 : 1 a 1 : 1.

El método de la invención puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores ácidos. Preferiblemente se trabaja en presencia de un catalizador inorgánico, órgano-metálico u orgánico ácido o mezclas de varios catalizadores inorgánicos, órgano-metálicos u orgánicos ácidos.

Como catalizadores inorgánicos ácidos en el sentido de la presente invención pueden nombrarse, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato hidrato de aluminio, alúmina, gel de sílice ácido (pH ≤ 6 , en especial ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. También pueden emplearse compuestos de aluminio, por ejemplo, de la fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^4)_3$ y titanatos de la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^4)_4$ en calidad catalizadores inorgánicos ácidos, en cuyo caso los residuos R^4 pueden ser respectivamente iguales o diferentes y se seleccionan independientemente uno de otro de residuos de alquilo de C_1 - C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, residuos de cicloalquilo de C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Se prefiere que los residuos R^4 en $\text{Al}(\text{OR}^4)_3$ o $\text{Ti}(\text{OR}^4)_4$ sean respectivamente iguales y se seleccionan de isopropilo o 2-etilhexilo.

Catalizadores órgano-metálicos ácidos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño $(\text{R}^4)_2\text{SnO}$, en cuyo caso R^4 es tal como se define previamente. Un representante particularmente preferido de los catalizadores órgano-metálicos ácidos es óxido de di-n-butilestaño que puede obtenerse comercialmente como el llamado oxo-estaño. Además, también se prefiere dilaurato de di-n-butilestaño, diacetato de dibutilestaño y di-n-butilato de di-n-butilestaño.

Catalizadores orgánicos ácidos preferidos son compuestos orgánicos ácidos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos de ácido sulfónico. Particularmente se prefieren ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido para-toluenosulfónico. Pueden usarse intercambiadores ácidos de iones en calidad de

catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos de ácido sulfónico, los cuales se entrecruzan con aproximadamente 2 % molar de divinilbenceno.

Pueden usarse combinaciones de dos o más de los catalizadores previamente mencionados. También es posible emplear aquellos catalizadores orgánicos u orgánico-metálicos o también inorgánicos que están en forma de moléculas discretas en forma inmovilizada.

Si se desea emplear catalizadores inorgánicos, órgano-metálicos u orgánicos ácidos, entonces de acuerdo con la invención se emplean 0,1 a 10 % en peso, preferible 0,2 a 2 % en peso de catalizador.

Enzimas o productos de descomposición de enzimas no pertenecen a los catalizadores orgánicos ácidos en el sentido de la presente invención. Igualmente, los ácidos dicarboxílicos convertidos según la invención no pertenecen a los catalizadores orgánicos ácidos en el contexto de la presente invención.

En otra forma de realización, el proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de al menos una enzima. Se prefiere el uso de lipasas y esterases. Lipasas y esterases bien adecuadas son *Candida cylindracea*, *Candida lipolitica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus orizae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* o esterases de *Bacillus* spp. y *Bacillus thermoglucosidasius*. Particularmente se prefiere *Candida antarctica* Lipasa B. Las enzimas listadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo de la empresa Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

Preferiblemente se emplea enzima en forma inmovilizada, por ejemplo sobre gel de sílice o Lewatit®. Para la inmovilización de enzimas se conocen métodos de por sí, por ejemplo de Kurt Faber, "Biotransformations in Organic Chemistry", 3. Edición 1997, Springer Verlag (editorial), capítulo 3.2 "Immobilization" páginas 345-356. Pueden obtenerse comercialmente enzimas inmovilizadas, por ejemplo, en la empresa Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de enzima empleada es de 1 a 20 % en peso, en particular 10-15 % en peso, respecto de la masa de todos los materiales reactantes de partida empleados.

En una forma de realización de la presente invención, el método de la invención puede realizarse bajo una atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los cuales ha de nombrarse argón.

Si se desea realizar el método de la invención en ausencia de enzima, entonces se trabaja preferiblemente a temperaturas de 80 a 200°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas de 130 a 180, en particular hasta 150°C o inferiores. Particularmente se prefieren temperaturas máximas de hasta 145°C, muy particularmente preferible de hasta 135°C.

Si se desea realizar el método de la invención en presencia de enzima, entonces se trabaja preferiblemente a temperaturas superiores a 40°C, particularmente preferible por encima de 60°C. Preferiblemente se trabaja a temperaturas de 100°C o inferiores. Se prefieren temperaturas de hasta 80°C, muy particularmente preferible de 62 a 75°C y todavía más preferible de 65 hasta 75°C.

Las condiciones de presión del método de la invención no son críticas de por sí. Es posible operar a una presión marcadamente reducida, por ejemplo a 10 hasta 500 mbar. El método de la invención también puede realizarse a presiones por encima de 500 mbar. Por razones de simpleza se prefiere la reacción a presión atmosférica; pero también es posible una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo de hasta 1200 mbar. También es posible operar bajo presión marcadamente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 10 bar. Se prefiere la conversión a presión atmosférica.

La duración de la reacción del método según la invención es usualmente de 10 minutos a 25 horas, preferible de 30 minutos a 10 horas y particularmente preferible de una a 8 horas.

Después de terminada la reacción pueden aislarse los productos deseados, por ejemplo por separación mediante filtración y concentración, en cuyo caso la concentración se realiza usualmente a presión reducida. Otros métodos de procesamiento bien adecuados son precipitación después de adicionar agua y lavado y secado a continuación. También pueden emplearse procesos de diálisis para purificación adicional. Particularmente adecuados son los métodos de diálisis en que se usan membranas de celulosa procesadas con benceno. Los métodos de diálisis son

particularmente adecuados para separar reactantes de bajo peso molecular poco volátiles que no se han convertido, como por ejemplo ácidos grasos.

Si se desea realizar el método de la invención según la variante A, entonces es posible prescindir del aislamiento de poliéster hiper-ramificados y seguir procesando inmediatamente mediante adición de (c) al menos un compuesto con al menos un enlace doble etilénico.

Si se desea realizar el método de la invención según la variante A, entonces pueden emplearse dos catalizadores diferentes en las dos etapas. Por ejemplo, pueden producirse poliésteres hiper-ramificados primero por catálisis enzimática y después (c) puede condensársele al menos un compuesto con al menos un doble enlace etilénico mediante catálisis con, por ejemplo, $(R^4)_2SnO$. Así mismo puede producirse poliéster hiper-ramificado, por ejemplo, mediante catálisis con $(R^4)_2SnO$, por ejemplo y después c) condensarle al menos un compuesto con al menos un enlace doble etilénico mediante catálisis enzimática.

Si se desea realizar el método de la invención según la variante B, entonces se prefiere operar en presencia de antioxidantes (inhibidores). Inhibidores adecuados son, por ejemplo, hidroquinona, monometiléter de hidroquinona, fenotiazina, derivados de fenol como, por ejemplo, 2-ter.-butil-4-metilfenol, 6-ter.-butil-2,4-dimetilfenol y compuestos de N-oxilo como, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPOL), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxi (TEMPO). Cantidades usuales de inhibidor se encuentran en el rango de 50 y 2000 ppm, respectivamente con base a la cantidad total del compuesto empleado que tiene al menos un enlace doble etilénico.

Si se desea realizar el método de la invención según la variante A, entonces se prefiere que después de la adición de (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble etilénico se opere en presencia de receptores de radicales o antioxidantes (inhibidores), en cuyo caso se han descrito previamente inhibidores adecuados. Por supuesto también es posible adicionar inhibidor ya antes de la adición de (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble etilénico.

Para realizar el método de la invención puede operarse en presencia de un agente deshidratante en calidad de aditivo que se adiciona al inicio de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, tamices moleculares, en especial tamiz molecular 4Å, $MgSO_4$ y Na_2SO_4 . Durante la reacción también puede agregarse agente deshidratante adicional o reemplazar el agente deshidratante por agente deshidratante fresco. El agua o el alcohol formados durante la reacción pueden retirarse mediante destilación y puede emplearse, por ejemplo, un extractor de humedad.

El método de la invención puede realizarse en presencia de solvente. Son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos como las parafinas o los aromáticos. Las parafinas particularmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Aromáticos particularmente adecuados son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla de isómeros, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. También son particularmente adecuados como solventes en ausencia de catalizadores ácidos éteres como, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

La cantidad de solvente adicionado según la invención es de al menos 0,1 % en peso, respecto de la masa de los materiales de partida reactantes empleados, preferible de al menos 1 % en peso y particularmente preferible de al menos 10 % en peso. También pueden emplearse excesos de solvente respecto de la masa de materiales de partida reactantes empleados, por ejemplo de 1,01 hasta 10 veces. Cantidades de solvente de más de 100 veces respecto de la masa de materiales reactantes de partida empleados no son ventajosas porque a concentraciones marcadamente bajas de los reactantes se disminuye marcadamente la velocidad de la reacción, lo cual conduce a duraciones de conversión antieconómicamente largas.

Aunque también puede operarse sin adición de solventes.

El método de la invención puede realizarse en presencia de al menos un ácido monocarboxílico saturado o un derivado del mismo o de al menos un monoalcohol saturado, por lo cual el peso molecular de los productos resultantes puede verse afectado. Representantes adecuados son, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido pivalico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido n-dodecanoico, ácido n-tetradecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido isononanoico y ácido 2-etilhexanoico.

Representantes adecuados de alcoholes son éter monometilo de etilenglicol, éter n-butilo de etilenglicol, alcohol bencílico, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol y 1-octadecanol.

Un aspecto más de la presente invención es el uso de los poliésteres hiper-ramificados de la invención, los cuales tienen grupos insaturados etilénicamente, en calidad de aglutinantes, por ejemplo en pinturas y especialmente en esmaltes transparentes.

- 5 Un aspecto más de la presente invención es un método para preparar composiciones curables con radiación usando poliésteres de la invención que tienen grupos insaturados etilénicamente. Otro aspecto de la presente invención son composiciones curables por radiación que contienen poliésteres de la invención los cuales contienen grupos insaturados.

- 10 Las composiciones curables por radiación de acuerdo con la invención pueden contener junto a al menos un poliéster de la invención que tienen grupos insaturados etilénicamente, además diluyentes reactivos, fotoiniciadores y otros aditivos típicos en las pinturas.

Diluyentes reactivos adecuados pueden ser, por ejemplo, diluyentes reactivos polimerizables por radicales, curables por radiación, como por ejemplo los ésteres triacrílicos del trimetilolpropano, ésteres tetraacrílicos del pentaeritritol y sus derivados etoxilados y/o propoxilados, ésteres diacrílicos del dipropilenglicol, tripropilenglicol, dietilenglicol, 1,2-etandiol, 1,3- o 1,4-butandiol o 1,6-hexandiol.

- 15 Además, pueden nombrarse, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{20} y además viniloaromáticos con hasta 20 átomos de C.

Como ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un residuo alquilo de C_1 - C_{10} , como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En especial también son adecuadas las mezclas de los ésteres alquilo de ácido (met)acrílico arriba mencionados.

- 20 Como compuestos vinilo-aromáticos se toman en consideración, por ejemplo, vinilotolueno, α -butiltestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Composiciones curables por radiación de la invención contienen preferiblemente foto-iniciador en porciones de 0,1 a 5 % en peso, respecto de la pintura respectiva.

- 25 Como fotoiniciadores pueden usarse fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo aquellos nombrados en "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 o en K. K Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London.

- 30 En consideración se toman, por ejemplo, óxidos de mono- o bisacilfosfina como Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina), como se describen, por ejemplo, en EP-A 0 007 508, EP-A 0 057 474, DE-A 196 18 720, EP-A 0 495 751 o EP-A 0 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilglioxílico y sus derivados o mezclas de los fotoiniciadores previamente nombrados. Como ejemplos preferidos pueden nombrarse benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, para-metoxiacetofenona, β -metilanttraquinona, ter-butilanttraquinona, éster de ácido anttraquinonacarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-diisopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, clorooxantenona, éter de benzoin-tetrahidropiranilo, éter de benzoin-metilo, éter de benzoin-etilo, éter de benzoin-butilo, éter de benzoin-iso-propilo, éter 7-H-benzoin-metilo, benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tris-o-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, anttraquinonas como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-ter-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilantraquinona y 2,3-butandiona.
- 45

También son adecuados foto-iniciadores, que no tienen efecto de amarillar o poco efecto de amarillar, del tipo de éster de ácido fenilglioxílico, tal como se describen en DE A 198 26 712, DE-A 19913 353 o WO 98/33761.

Entre los fotoiniciadores nombrados particularmente se prefieren óxidos de fosfina, α -hidroxicetonas y benzofenonas.

En especial también pueden usarse mezclas de diferentes fotoiniciadores.

- 5 Pueden usarse fotoiniciadores solos o en combinación con un promotor de fotopolimerización, por ejemplo del tipo de ácido benzoico, amina o similares. Como otros aditivos típicos en las pinturas pueden usarse, por ejemplo, antioxidantes, inhibidores de oxidación, estabilizadores, activadores (acelerantes), agentes de carga, pigmentos, colorantes, desgasificantes, abrillantadores, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, auxiliares de control de flujo, antiespumantes, perfumes, agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, suavizantes, plastificantes, resinas que incrementan pegajosidad (tackifier), formadores de quelatos o
10 agentes para compatibilizar (compatibilizadores, véase abajo).

- Además pueden adicionarse uno o varios iniciadores activables fotoquímicamente y/o térmicamente, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-ter.-butilo, azobis-iso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-iso-propilo, peroctoato de ter-butilo o
15 benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores activables térmicamente que tienen un tiempo de vida media a 80°C de más de 100 horas, como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial AD-DID 600 de la empresa Wacker o amina-N-óxidos que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo.

Más ejemplos de iniciadores adecuados se describen "Polymer Handbook", 2. Edición, Wiley & Sons, Nueva York.

- 20 Como espesantes se toman en consideración además de las composiciones (co)poliméricas, (co)polimerizadas por radicales libres, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como foformadores de quelatos pueden usarse, por ejemplo, ácido etilendiaminacético y sus sales así como β -dicetonas.

- 25 Materiales de carga adecuados abarcan silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la empresa Degussa, además tierras de silicio, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio y carbonatos de magnesio.

- Estabilizadores adecuados abarcan absorbentes de UV típicos como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (los últimos obtenibles como marcas Tinuvin® de la empresa Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Estas pueden emplearse solas o junto con agentes adecuados que atrapan radicales, por ejemplo aminas impedidas
30 estéricamente como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-ter.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Usualmente se usan estabilizadores en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, respecto de los componentes sólidos contenidos en la preparación.

- Otros estabilizadores adecuados son, por ejemplo, N-oxilos como, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxil)-fosfito o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametil-pirrolidin-N-oxilo, fenoles y naftoles, como por ejemplo p-aminofenol, p-nitrosfenol, 2-ter-butilfenol, 4-ter.-butilfenol, 2,4-di-ter.-butilfenol, 2-metil-4-ter.-butilfenol, 4-metil-2,6-ter.-butilfenol (2,6-ter.-butil-p-cresol) o 4-ter.-butil-2,6-dimetilfenol, quinonas, como por ejemplo hidroquinona o éter monometilo de hidroquinona, aminas aromáticas, como por ejemplo N,N-difenilamina, N-nitrosodifenilamina, fenilendiaminas como, por ejemplo, N,N'-dialquil-para-fenilendiamina, en cuyo caso los residuos alquilo pueden ser iguales o diferentes y se componen respectivamente de manera independiente uno de otro de 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser de caena reacta o ramificada, hidroxilaminas, como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, derivados de urea como, por ejemplo, urea o tiourea, compuestos que contienen fósforo como, por ejemplo, trifenilfosfina, trifenilfosfito o trietilfosfito o compuestos que contienen azufre como, por ejemplo, difenilsulfuro o fenotiazina.

- 45 Compuestos típicos de composiciones curables por radiación según la invención son, por ejemplo,

40 -100 % en peso de uno o varios poliésteres de la invención que tienen grupos insaturados etilénicamente, preferible 50 - 90, particularmente preferible 60 - 90 y en especial 60 - 80 % en peso,

0 - 60 % en peso de diluyente reactivo, preferible 5 - 50, particularmente preferible 6 - 40 y en especial 10 - 30 % en peso,

0 - 20 % en peso de fotoiniciadores, preferible 0,5 -15, particularmente preferible 1 -10 y en especial 2 - 5 % en peso así como

0 - 50 % en peso de aditivos típicos para las pinturas, preferible 2 - 40, particularmente preferible 3 - 30 y en especial 5 - 20 % en peso, con la condición de que los componentes juntos resulten en el 100 % en peso.

- 5 Poliésteres de la invención con grupos insaturados etilénicamente son adecuados especialmente para usar como composiciones o en composiciones que pueden curarse por radiación rica en energía; en el contexto de la presente invención también pueden llamarse composiciones que pueden curarse por radiación de acuerdo con la invención.

- 10 Un aspecto más de la presente invención es un método para recubrir sustratos, caracterizado porque se recubren los sustratos, por ejemplo metal, madera, vidrio, plástico (por ejemplo policarbonato), textil, cuero, papel o cartón, con composiciones curables por radiación de acuerdo con la invención, las cuales contienen poliésteres hiper-ramificados de la invención que tienen grupos insaturados etilénicamente, de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia y después se somete a radiación actínica. Como radiación actínica son adecuadas las radiaciones electromagnéticas con un rango de longitud de onda de 100 a 450 nm. Los sustratos recubiertos con las composiciones curables con radiación según la invención, por ejemplo con pintura, se someten a radiación actínica con una energía en el rango de 80 a 3000 mJ/cm². La radiación actínica puede emplearse en forma continua o en forma de destellos, por ejemplo. Como fuentes de radiación son adecuados, por ejemplo, irradiador de mercurio de baja presión, de media presión o de alta presión.

También es posible un curado por medio de electrones, en especial mediante electrones secundarios en un rango de energía entre 0 y 50 eV.

- 20 También pueden emplearse combinaciones de varias fuentes de radiación.

La invención se ilustra por medio de ejemplos de trabajo.

Observaciones iniciales generales:

- 25 El número ácido se determinó de conformidad con DIN 53402. M_n y M_w se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel GPC en THF (calibración con polimetilmetacrilato). El número OH se determinó de acuerdo con la DIN 53240. La incorporación de compuesto insaturado con al menos un enlace doble etilénico se determinó por medio de ¹H-NMR-espectroscopia.

Las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, si no se indica otra cosa. Se secaron los solventes de acuerdo con procedimientos corrientes de laboratorio; THF y 1,4-dioxano se destilaron, por ejemplo, sobre Na/benzofenona.

- 30 La lipasa CA inmovilizada empleada en algunos ejemplos, puede obtenerse comercialmente como Novozym® 435, se caracterizó como sigue: 10.000 PLU/g (Propil Laurate Units), 1 a 10 % en peso de enzima/g de Novozym® 435.

Variante A

Ejemplo A1.1

- 35 1645 g (11,3 mol) de ácido adípico y 864 g (9,4 mol) de glicerina se cargaron en un matraz de vidrio de 5 L, el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 3,6 g de óxido de di-n-butiloestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 140°C. Se aplicó una presión reducida de 150 mbar para separar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo durante 3 horas a la temperatura nombrada y a la presión nombrada, después de lo cual se disminuyó la presión a 40 50 mbar y se mantuvo por otras 7 horas a 140°C. A continuación se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvieron 2147 g de poliéster hiper-ramificado A1.1 como un líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo A1.2

460 g (3,2 mol) de ácido adípico y 240 g (2,6 mol) de glicerina se cargaron en un matraz de vidrio de 1 L, el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionó 1 g de óxido de di-n-butilestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interior de 150°C. Se aplicó una presión reducida de 120°C, para retirar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo 3 horas a la temperatura nombrada y a la presión nombrada, después se disminuyó la presión a 50 mbar y se mantuvo por otras 3 horas a 150°C. A continuación se enfrió a la temperatura ambiente.

Se obtuvieron 582 g de poliéster hiper-ramificado A1.2 como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la Tabla 1.

10 Ejemplo A1.3

1645 g (11,3 mol) de ácido adípico y 868 g (9,4 mol) de glicerina se cargaron en un matraz de vidrio de 5 L el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 2,5 g de óxido de di-n-butilestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 135°C. Se aplicó una presión reducida de 100 mbar, para retirar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo por 9 Horas a la temperatura nombrada y a la presión nombrada.

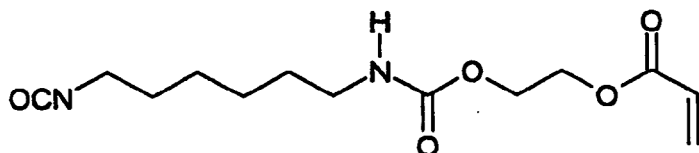
Después de adicionaron 383 g (4,1 mol) de glicerina, se disminuyó la presión primero a 50 mbar y luego a 20 mbar y se mantuvo por otras 10 horas a 135°C. A continuación se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvieron 2409 g de poliéster hiper-ramificado A1.3 como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 1.

Ejemplo A2.1

521 g de poliéster hiper-ramificado A1.1 se cargaron en un matraz de vidrio de 5 L que estaba equipado con mezclador, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y extractor de humedad, en cuyo caso el extractor de humedad estaba conectado con una bomba de vacío.

25 Se adicionaron 1,5 L de tetrahidrofurano (THF), 52 g (183 mmol) de un producto de reacción de la fórmula



Producto de reacción de éster 2-hidroxietilo de ácido acrílico y diisocianato de hexametileno según EP-A 1 110 946) y 0,055 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido. Se mantuvo la mezcla de reacción revolviendo por un tiempo de 2 horas a una temperatura de 60°C.

30 A continuación el tetrahidrofurano se retiró por destilación a presión reducida.

Se obtuvieron 539 g de poliéster hiper-ramificado de la invención, el cual tiene grupos insaturados, A2.1 como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 1.

Ejemplo A2.2

35 100 g del poliéster hiper-ramificado A1.2 se cargaron en una matraz de vidrio de 250-mL que estaba equipado con mezclador, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y extractor de humedad, en cuyo caso el extractor de humedad estaba conectado con una bomba de vacío. Se adicionaron 12 ml (12,13 g, 105 mmol) de éster 2-hidroxietilo de ácido acrílico, 26 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435), 0,33 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido y 90 ml de 1,4-dioxano. Se mantuvo la mezcla de reacción revolviendo por un tiempo de 9,5 horas a una temperatura de 65°C.

A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y el 1,4-dioxano y el agua formada en la reacción se separaron a presión reducida.

Se obtuvieron 103 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados A2.2 según la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la Tabla 1.

5 Ejemplo A3.2

100 g del poliéster hiper-ramificado A1.2 se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL que estaba equipado con mezclador, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y extractor de humedad, en cuyo caso el extractor de humedad estaba equipado con una bomba de vacío. Se adicionaron 13 mL (13,6 g, 104 mmol) de éster 3-hidroxipropilo de ácido acrílico, 26 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435),
 10 0,33 g de 4-hidroxi 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido y 90 mL de 1,4-dioxano. Se ajustó una presión de 400 mbar y se mantuvo la mezcla de reacción revolviendo por un tiempo de 8 horas a una temperatura de 65°C.

A continuación se retiró por filtración la enzima inmovilizada y el 1,4-dioxano y el agua formada en la reacción se separaron a presión reducida.

15 Se obtuvieron 102 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados A3.2 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 1.

Ejemplo A2.3

100 g del poliéster hiper-ramificado A1.3 se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL que estaba equipado con mezclador, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y extractor de humedad, en cuyo caso el extractor de humedad estaba conectado con una bomba de vacío. Se adicionaron 10 g (69 mmol) de éster 4-hidroxibutilo de ácido acrílico, 7 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435), 0,1 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido y 50 mL de tolueno. Se ajustó una presión de 350 a 400 mbar y se mantuvo la mezcla de reacción revolviendo por un tiempo de 8 horas a una temperatura de 60°C.

A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y el tolueno y el agua formada en la reacción se separaron a presión reducida.

25 Se obtuvieron 105 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados A2.3 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo A2.4

300 g del poliéster hiper-ramificado A1.1 se cargaron en un matraz de vidrio de 2 L, el cual estaba equipado con mezclador, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y extractor de humedad, en cuyo caso el extractor de humedad estaba conectado con una bomba de vacío. Se adicionaron 300 g (mmol) de éster metilo de ácido acrílico, 15 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente disponible como Novozym® 435), 0,18 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido y 500 mL de tolueno. Se mantuvo la mezcla de reacción revolviendo por un tiempo de 8 horas a una temperatura de 70°C y 400 mbar.

35 A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y se retiraron el tolueno y el metanol formado en la reacción a presión reducida.

Se obtuvieron 331 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados A2.4 de acuerdo con la invención como un líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: Datos analíticos de poliésteres hiper-ramificados y de poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados, según la invención, preparados según la variante A

Producto No.	Poliéster hiper-ramificado como material de partida	M _n	[g/mol)	M _w	[g/mol]	Número ácido	Número de OH	Incorporación [mmol /g]
A1.1	-	1640		3270		106	243	0
A1.2	-	1230		1490		92	n.b.	0
A1.3	-	1900		6910		31	416	0
A2.1	A1.1	2160		7140		75	181	0,24
A2.2	A1.2	1375		2080		43	144	0,44
A3.2	A1.2	1280		1770		63	185	0,35
A2.3	A1.3	3450		8500		21	389	0,5
A2.4	A1.1	2440		16780		47	155	0,82
Incorporación: definida como mmol de compuesto que tiene enlace doble insaturado etilénicamente /g de poliéster hiper-ramificado que se ha empleado como material de partida.								

Variante B

Ejemplo B1:

5 92 g (0,63 mol) de ácido adípico, 48 g (0,53 mol) de glicerina y 76 g (0,53 mol) de éster 4-hidroxibutilo de ácido acrílico se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,044 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido y 0,15 g de óxido de di-n-butilestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 120°C. Se aplicó una presión de 150 mbar para retirar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo por 90 minutos a 120°C y a la presión nombrada y por otras 6 horas a 120°C y 15 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvieron 111 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B1 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Ejemplo B2

15 44 g (0,3 mol) de ácido adípico, 23 g (0,25 mol) de glicerina y 6,7 g (47 mmol) de éster 4-hidroxibutilo de ácido acrílico se cargaron en un matraz de vidrio de 250 ml que estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,06 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido, 50 ml de tolueno y 7 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435) y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 60°C. La mezcla de reacción se mantuvo 21 horas a 60°C y 200 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y se separó el tolueno y el agua formada en la reacción a presión reducida.

Se obtuvieron 58 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B2 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Ejemplo B3

- 60 g (0,41 mol) de ácido adípico, 82 g (0,34 mol) de triglicerina y 4,9 g (34 mmol) de éster 4-hidroxibutilo de ácido acrílico se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL, el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,05 g de 4-hidroxi-2,2,6,8-tetrametil-piperidin-N-óxido y 0,15 g de óxido de di-n-butilestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 120°C. Se aplicó una presión reducida de 150 mbar para retirar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo por 90 minutos a 120°C y a la presión nombrada y por otras 6 horas a 120°C y 15 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.
- 10 Se obtuvieron 120 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B3 según la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Ejemplo B4

- 88 g (0,60 mol) de ácido adípico, 37,7 g (0,28 mol) de trimetilolpropano, 36,2 (0,25 mol) de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano como mezcla de cis/trans-isómeros y 8,8 g (61 mmol) de ésteres 4-hidroxibutilo de ácido acrílico se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL, el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio de vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,05 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido y 0,17 g de óxido de di-n-butilestaño, comercialmente obtenible como Fascat® 4201, y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 120°C. Se aplicó una presión reducida de 120 mbar para retirar el agua formada en la reacción. La mezcla de reacción se mantuvo por 7 horas a 120°C y a la presión nombrada y y una hora más a 120°C y 15 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvieron 131 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B4 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Ejemplo B5

- 88 g (0,60 mol) de ácido adípico, 46 g (0,5 mol) de glicerina y 7 g (70 mmol) de metilmetacrilato se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL el cual estaba cargado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio de vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,1 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido, 75 ml de tolueno y 7 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435), se ajustó una presión de 250 mbar y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 60°C.
- 30 La mezcla de reacción se mantuvo por 2 horas a 60°C y a la presión nombrada y otras 6 horas a 60°C y 15 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y se retiró el tolueno y el metano y el agua formada en la reacción a presión reducida.

- 35 Se obtuvieron 117 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B5 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Ejemplo B6

- 88 g (0,60 mol) de ácido adípico, 168,2 g (0,25 mol) de trimetilolpropano etoxilado de la fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}]_3$, 36,2 (0,25 mol) de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano como mezcla de cis/trans-isómeros y 8,8 g (61 mmol) de éster 4-hidroxibutilo de ácido acrílico se cargaron en un matraz de vidrio de 250 mL el cual estaba equipado con mezclador, termómetro interno, tubo de introducción de gas, condensador de reflujo y accesorio para vacío con trampa fría. Se adicionaron 0,1 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido, 75 ml de tolueno y 7 g de lipasa CA inmovilizada, comercialmente obtenible como Novozym® 435) y se calentó con ayuda de un baño de aceite a una temperatura interna de 60°C. La mezcla de reacción se mantuvo por 8 horas a 60°C y a una presión de 200 mbar y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

- 45 A continuación se separó por filtración la enzima inmovilizada y se separaron el tolueno y se retiraron el metanol y el agua formado en la reacción a presión reducida.

Se obtuvieron 241 g de poliéster hiper-ramificado con grupos insaturados B6 de la invención como líquido claro, viscoso. Los datos analíticos se recopilan en la tabla 2.

Tabla 2: Datos analíticos de poliésteres hiper-ramificados de la invención que tienen grupos insaturados, preparados según la variante B

Producto No.	M _n	[g/mol]	M _w	[g/mol]	Número ácido	Número de OH	Incorporación
B1	975		1100		213	347	0,27
B2	1660		3360		19	n.b.	0,76
B3	680		1500		156	513	0,34
B4	1250		1630		120	179	0,33
B5	2100		3630		67	215	0,20
B6	1780		2770		45	72	0,22
Incorporación: definida como mmol de compuesto con enlace doble insaturado etilénicamente / g de poliéster hiper-ramificado que se ha empleado como material de partida.							

3. Ensayo de aplicabilidad industrial

- 5 Poliéster hiper-ramificado de la invención A2.4, con grupos insaturados, de la tabla 1 se mezcló de acuerdo con la tabla 3 con la cantidad indicada de una mezcla de fotoiniciador que se compone de 50 por ciento en peso de 1-hidroxyciclohexilfenilcetona y 50 por ciento en peso de benzofenona (comercialmente obtenible como Irgacure®500 de la empresa Ciba-Spezialitätenchemie, denominado en la tabla 5 como "I 500") y se aplicó al sustrato correspondiente (vidrio, lámina metálica) y se expuso bajo una lámpara purificada (no dopada) de mercurio de alta presión (eficiencia 120 W/cm) con una distancia entre lámpara y sustrato de 12 cm y una velocidad de cinta de 10 m/min, para producir recubrimientos libres de pegajosidad

- 15 La dureza de péndulo (PD) se determinó según la DIN 53157 y es una medida para la dureza del recubrimiento. El dato se reporta como una cantidad de oscilaciones hasta que el péndulo alcanza el estado de reposo (Sg). Valores altos significan aquí alta dureza. Las películas para determinar la dureza de péndulo se aplicaron con ayuda de una rasqueta de caja sobre vidrio. El espesor después de la exposición luminosa fue de cerca de 70 µm.

El ahuecamiento de Erichsen (ET) se determinó según la DIN 53156 y es una medida para la flexibilidad y elasticidad de un recubrimiento. El dato se reporta en milímetros (mm). Valores altos significan alta flexibilidad. Las películas para determinar el ahuecamiento de Erichsen se aplicaron con ayuda de una rasqueta en espiral sobre una lámina metálica. El espesor de la lámina después de la exposición luminosa fue de cerca de 40 µm.

- 20 Tabla 3: Resultados del ensayo de aplicación industrial de los poliésteres hiper-ramificados de la invención, los cuales tienen grupos insaturados, A2.4

	I 500 (% en peso)	PD (oscilaciones)	ET (mm)
Ejemplo 3.1	0	No medible	No medible
Ejemplo 3.2	1	21	5,4
Ejemplo 3.3	2	22	5,5
Ejemplo 3.4	3	22	5,5

	I 500 (% en peso)	PD (oscilaciones)	ET (mm)
Ejemplo 3.5	4	22	5,5

Se logró un curado por exposición luminosa con radiación UV cuando se introdujo a la mezcla fotoiniciador A2.4. Usando el fotoiniciador las películas tuvieron propiedades casi idénticas, independientemente de su concentración.

- 5 También pueden producirse recubrimientos usando cantidades muy pequeñas de fotoiniciador.

REIVINDICACIONES

1. Poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados etilénicamente, que pueden obtenerse por reacción de

(c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble etilénico con al menos un poliéster hiper-ramificado, que puede obtenerse por condensación de

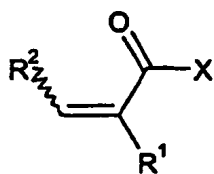
5 (a) al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional o

(b) al menos un ácido tricarboxílico o un ácido policarboxílico superior o al menos un derivado del mismo

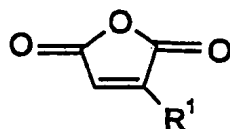
con al menos un diol.

10 2. Poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto (al menos uno) que tiene al menos un enlace doble etilénico es un compuesto que tiene un enlace doble ubicado en un extremo.

3. Poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto (al menos uno) que tiene al menos un enlace doble etilénico es un compuesto de las fórmulas generales la o lb



la



lb

15

En las que las variables se definen como sigue:

R¹ se selecciona de alquilo de C₁-C₁₀, ramificado o sin ramificar, e hidrógeno.

4. Poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto (al menos uno) que tiene al menos un enlace doble etilénico se selecciona de ácidos carboxílicos insaturados con 3 a 30 átomos de carbono y uno o cinco enlaces dobles C-C, alcoholes insaturados con 3 a 40 átomos de C y uno a cinco enlaces dobles C-C, aminas insaturadas con 3 a 20 átomos de C y uno a cinco enlaces dobles C-C, éteres de di- y polioles, en los que al menos un grupo hidroxilo se eterifica con un alcohol insaturado y al menos un grupo hidroxilo no se eterifica, ésteres de di- y polioles en los que al menos un grupo hidroxilo se eterifica con un ácido insaturado y al menos un grupo hidroxilo no se eterifica, ésteres de vinilo, monoepóxidos de dienos y trienos, haluros insaturados con 2 a 20 átomos de C y uno a cinco enlaces dobles C-C, isocianato(met)acrilatos, silanos halogenados insaturados.

R² se selecciona de alquilo de C₁-C₁₀, ramificado o sin ramificar, alqueno de C₂-C₆, COOH e hidrógeno,

X se selecciona de halógeno y OR³,

30 R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₁₀, ramificado o sin ramificar, alquilo de C₁-C₁₀, ramificado o sin ramificar, que tiene al menos un grupo funcional, derivados de polietilenglicol, derivados de polipropilenglicol, glicidilo, H-CO (formilo), alquilo de C₁-C₁₀-CO ramificado o sin ramificar, arilo de C₆-C₁₀-CO.

5. Método para preparar poliésteres hiper-ramificados con grupos insaturados según la reivindicación 1 a 4, **caracterizado porque** se sintetiza al menos un poliéster hiper-ramificado mediante condensación de

a) al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional

35 o

b) al menos un ácido tricarboxílico o ácido policarboxílico superior o al menos un derivado del mismo
con al menos un diol,

y después se hace reaccionar con (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble insaturado etilénicamente.

5 **6. Método para preparar poliésteres hiper-ramificados que tienen grupos insaturados según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque** se sintetiza al menos un poliéster hiper-ramificado mediante condensación de

a) al menos un ácido dicarboxílico o al menos un derivado del mismo con al menos un alcohol al menos trifuncional
o

10 b) al menos un ácido tricarboxílico o ácido policarboxílico superior o al menos un derivado del mismo con al menos un diol,

en presencia de (c) al menos un compuesto que tiene al menos un enlace doble insaturado etilénicamente.

7. Uso de los poliésteres hiper-ramificados que tienen grupos insaturados según la reivindicación 1 a 4 como aglutinante.

15 **8. Método para producir composiciones curables por radiación usando poliésteres hiper-ramificados que tienen grupos insaturados según una de las reivindicaciones 1 a 4.**

9. Composiciones curables por radiación que contiene poliésteres hiper-ramificados que tienen grupos insaturados según la reivindicación 1 a 4.