

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 817**

51 Int. Cl.:

C08G 83/00 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2000 E 00976996 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1242509**

54 Título: **Macromolécula de poliol hiperramificada, método para su producción y composición de revestimiento que la incluye**

30 Prioridad:

22.12.1999 US 470405

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

23.12.2013

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

RAMESH, SWAMINATHAN

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 435 817 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

MACROMOLÉCULA DE POLIOL HIPERRAMIFICADA, MÉTODO PARA SU PRODUCCIÓN Y COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO QUE LA INCLUYE

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una macromolécula de poliol hiperramificada que tiene grupos hidroxilo tanto primarios como secundarios como parte de su estructura, y que también incluye una cadena hidrocarbonada ramificada para otorgar flexibilidad al polímero. Más particularmente, la presente invención se refiere a una macromolécula de poliéster poliol hiperramificada del tipo a utilizar para formar composiciones de revestimiento de alto contenido en sólidos; a un método para producir la macromolécula y a composiciones de revestimiento producidas con la misma.

15 2. Descripción del estado de la técnica

Son conocidas ciertas macromoléculas hiperramificadas para su uso en la preparación de composiciones de revestimiento de alto contenido en sólidos.

La patente US nº 5.418.301, de Hult y col., da a conocer una macromolécula dendrítica que se forma comenzando por una molécula central inicial que incluye grupos hidroxilo reactivos. Cada uno de los grupos hidroxilo reactivos se une a un agente extensor de cadena monomérico para formar una estructura altamente ramificada. Opcionalmente se puede añadir una molécula de interrupción de cadena al agente extensor de cadena para aumentar adicionalmente el tamaño de la macromolécula y finalizar la reacción de formación de la misma.

25 La patente US nº 5.663.247, de Sorensen y col., da a conocer otra macromolécula de poliéster hiperramificada, formada a partir de un núcleo epóxido y agentes de extensores de cadena de ácido carboxílico hidroxilo funcionales, así como un método para producir la macromolécula hiperramificada.

En las patentes US nº 5.852.162 y 5.869.191 se describen otros poliésteres.

30 Ciertas composiciones de revestimiento formadas con la macromolécula hiperramificada conocida tienen tendencia a agrietarse cuando se flexionan. Estos materiales relativamente quebradizos no son óptimos para su uso en la

producción de composiciones de revestimiento previstas para ser aplicadas a carrocerías de automóvil o materiales flexibles, tales como plásticos deformables de forma elástica o elastómeros. Dado que la ingeniería moderna frecuentemente combina materiales diferentes, por ejemplo metales y plásticos o elastómeros, en un producto montado que ha de ser pintado, existe la necesidad de revestimientos que sean útiles para pintar todos estos materiales tan diferentes.

Aunque las macromoléculas hiperramificadas conocidas son útiles para sus usos previstos, en la técnica sigue existiendo la necesidad de una macromolécula hiperramificada mejorada con propiedades especiales que permitan obtener composiciones de revestimiento que sean tanto duraderas como flexiblemente elásticas.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una macromolécula de poliéster polioli hiperramificada, que se obtiene

- 15 a) sometiendo a reacción un polioli inicial con un primer agente extensor de cadena que contiene múltiples grupos hidroxilo y que también contiene un grupo carboxilo, para formar un núcleo ramificado de primera generación;
- b) opcionalmente, además someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de una generación posterior;
- 20 c) someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación o de generación posterior con una cantidad controlada de un reactivo intermedio seleccionado de entre el grupo consistente en ácidos carboxílicos polifuncionales o sus anhídridos, para formar un puente éster con los mismos, obteniéndose así una macromolécula de poliéster intermedia, eligiéndose la cantidad controlada de modo que el reactivo intermedio reaccione con grupos hidroxilo seleccionados del núcleo ramificado dejando otros grupos hidroxilo del núcleo sin reaccionar; y
- 25 d) someter a reacción la macromolécula de poliéster intermedia con un segundo agente extensor de cadena formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres, glicidil éteres, epóxidos, resinas epoxi, ácidos epoxidizados, alcoholes epoxidizados, óxido de ciclohexano, y cadenas alifáticas que incluyen un grupo epóxido terminal o no terminal.
- 30

El poliéster polioliol hiperramificado según la presente invención tiene múltiples grupos hidroxilo tanto embebidos como exteriores, con una cadena hidrocarbonada ramificada para otorgarles flexibilidad.

Este polioliol hiperramificado de acuerdo con la invención incluye:

- 5 a) un núcleo central que comprende una estructura hidrocarbonada con múltiples átomos de oxígeno;
- b) una primera extensión de cadena unida al núcleo central, estando formada la primera extensión de cadena a partir de un compuesto que incluye un grupo carboxilo y múltiples grupos hidroxilo;
- 10 c) un sustituyente intermedio unido a la primera extensión de cadena, estando formado el sustituyente intermedio a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en anhídridos carboxílicos polifuncionales y ácidos de los mismos; y
- d) una segunda extensión de cadena unida al sustituyente intermedio,
15 incluyendo la segunda extensión de cadena un grupo hidroxilo y estando formada a partir de un compuesto hidrocarbonado flexible que incluye un grupo epóxido terminal o no terminal, tal como se define más arriba.

Un polioliol inicial particularmente preferente para su uso en la presente invención es trimetilolpropano. Un sustituyente intermedio preferente para unirlo a la primera
20 extensión de cadena es un anhídrido cíclico o un ácido del mismo, de forma especialmente preferente un anhídrido o ácido alicíclico.

La presente invención también incluye un método para producir un poliéster polioliol hiperramificado. Un método de acuerdo con la invención incluye los pasos de:

- 25 a) someter a reacción un polioliol con un primer agente extensor de cadena que contiene múltiples grupos hidroxilo y que también contiene un grupo carboxilo, para formar un núcleo ramificado de primera generación;
- b) opcionalmente, además someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de generación posterior;
- 30 c) someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación o de generación posterior con una cantidad controlada de un reactivo intermedio seleccionado de entre el grupo consistente en ácidos carboxílicos polifuncionales o anhídridos de éstos, para formar un puente éster con los mismos, obteniéndose así una macromolécula de poliéster intermedia,
35 eligiéndose la cantidad controlada de modo que el reactivo intermedio

reaccione con grupos hidroxilo seleccionados del núcleo ramificado mientras deja otros grupos hidroxilo del núcleo sin reaccionar; y

- 5 d) someter a reacción la macromolécula de poliéster intermedia con un segundo agente extensor de cadena formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres, glicidil éteres, epóxidos, resinas epoxi, ácidos epoxidizados, alcoholes epoxidizados, óxido de ciclohexano, y cadenas alifáticas que incluyen un grupo epóxido terminal o no terminal.

10 Los polioles hiperramificados producto del método arriba descrito presentan la baja viscosidad necesaria para operaciones de revestimiento.

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un poliéster poliol hiperramificado que tiene grupos hidroxilo tanto exteriores (primarios) como parcialmente embebidos (secundarios) en su estructura.

- 15 Para una comprensión más completa de la presente invención, véase la siguiente sección de descripción detallada y los Ejemplos presentados en la misma.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERENTE

20 La presente invención proporciona una macromolécula de poliéster poliol hiperramificada tal como se ha definido anteriormente, que tiene múltiples grupos hidroxilo primarios o exteriores sobre la misma y que también tiene múltiples grupos hidroxilo secundarios o embebidos.

25 Tal como se utiliza en la presente especificación, el concepto "grupo hidroxilo primario" significa un grupo hidroxilo situado en la periferia o cerca de la periferia de la molécula hiperramificada, de modo que está fácilmente accesible para la reacción; y el concepto "grupo hidroxilo secundario" significa un grupo hidroxilo que está situado en la estructura ramificada a mayor profundidad que la periferia exterior, es decir, que está embebido al menos parcialmente en la macromolécula.

30 Sin desear ninguna vinculación con una teoría en concreto, se cree que este doble nivel de los grupos hidroxilo en la macromolécula con la cadena hidrocarbonada de la segunda extensión, cuando el poliol de la misma se utiliza en una composición de revestimiento, contribuye tanto a la dureza como a la flexibilidad de la composición de revestimiento acabada. Además, dependiendo de las proporciones entre los hidroxilos primarios y secundarios presentes, las

propiedades finales del revestimiento se pueden adaptar para ajustarse a las necesidades de la aplicación.

El poliol hiperramificado de acuerdo con la invención incluye:

- 5 a) un núcleo central que comprende una estructura hidrocarbonada con múltiples átomos de oxígeno;
- b) una primera extensión de cadena unida al núcleo central, estando formada la primera extensión de cadena a partir de un compuesto que incluye un grupo carboxilo y múltiples grupos hidroxilo;
- 10 c) un sustituyente intermedio unido a la primera extensión de cadena, estando formado el sustituyente intermedio a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en anhídridos carboxílicos polifuncionales y sus ácidos; y
- 15 d) una segunda extensión de cadena unida al sustituyente intermedio, estando formada la segunda extensión de cadena a partir de un compuesto hidrocarbonado flexible que incluye un grupo epóxido terminal o no terminal, tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la macromolécula de poliol hiperramificado incluye múltiples grupos hidroxilo primarios y múltiples grupos hidroxilo secundarios.

Método para producir el poliol

- 20 La presente invención también incluye el método arriba definido para producir un poliéster poliol hiperramificado. El método según la invención incluye un primer paso de someter a reacción un poliol inicial con un primer agente extensor de cadena que contiene múltiples grupos hidroxilo y que también contiene un grupo carboxilo, para formar un núcleo ramificado de primera generación.
- 25 En este primer paso, los polioles iniciales preferentes son aquellos que tienen dos o más grupos hidroxilo reactivos. Como polioles iniciales se pueden utilizar dioles, como etilenglicol, propilenglicol, ácido dimetilolpropiónico y estructuras relacionadas. Preferentemente se utilizan trioles, como glicerol, trimetilolpropano, trimetilolbutano y estructuras relacionadas, aunque también es posible utilizar
- 30 como polioles iniciales compuestos con cuatro grupos hidroxilo, como pentaeritritol. Un poliol inicial particularmente preferente a utilizar para formar el núcleo central es trimetilolpropano (TMP).

También en el primer paso, los materiales a utilizar como primer agente extensor de cadena incluyen ácidos carboxílicos que tienen dos o más grupos hidroxilo, así

como aquellos ácidos carboxílicos del tipo descrito donde uno o más de los grupos hidroxilo han sido sustituidos por un hidroxialquilo. Un material particularmente preferente a utilizar como primer agente extensor de cadena es ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

- 5 En este primer paso se puede utilizar un catalizador de esterificación convencional si así se desea, por ejemplo ácido sulfúrico, óxido de dibutil-estaño u otro catalizador conocido.

Opcionalmente, el núcleo ramificado de primera generación se puede someter a reacción además con el primer agente extensor de cadena, o con otro monómero
10 diferente que tenga una estructura similar a la arriba descrita en relación con el primer agente extensor de cadena, una o más veces adicionales, según se desee, para provocar una ramificación y crecimiento adicional del mismo. Si se utiliza, esta polimerización adicional del núcleo ramificado de primera generación se forma un núcleo ramificado de segunda, tercera, cuarta o mayor generación,
15 según se desee y de acuerdo con las necesidades particulares en cuestión.

El siguiente paso del método para formar la macromolécula hiperramificada incluye la reacción del núcleo ramificado, sea cual sea el nivel de ramificación generacional utilizado, con una cantidad controlada de un sustituyente intermedio que incluye un anhídrido carboxílico polifuncional o un ácido del mismo, para
20 formar una macromolécula de poliéster intermedia que tiene grupos carboxilo reactivos. El sustituyente intermedio se puede seleccionar, por ejemplo, de entre ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ortoftálico, anhídrido tetrahydroftálico, anhídrido hexahydroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido succínico y similares. Materiales preferentes para su uso como compuesto intermedio son anhídridos
25 carboxílicos polifuncionales cíclicos. Materiales particularmente preferentes a utilizar como sustituyentes intermedios son anhídrido hexahydroftálico (HHPA) y anhídrido metilhexahydroftálico.

El siguiente paso del método para formar la macromolécula de poliol hiperramificada incluye la reacción de la macromolécula de poliéster intermedio
30 con un segundo agente extensor de cadena tal como se ha definido anteriormente, para formar una macromolécula de poliol hiperramificada que presenta grupos hidroxilos tanto primarios como secundarios.

El segundo agente extensor de cadena es un compuesto hidrocarbonado flexible que tiene un grupo epóxido terminal o no terminal tal como se ha indicado. El
35 segundo agente extensor de cadena se forma a partir de un compuesto

seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres, glicidil éteres, epóxidos, resinas epoxi, ácidos epoxidizados, alcoholes epoxidizados, óxido de ciclohexano y cadenas alifáticas que tienen un grupo epóxido terminal o no terminal. Preferentemente, el segundo agente extensor de cadena se selecciona
5 de entre el grupo consistente en glicidil ésteres y éteres. En una realización, el glicidil éster tiene de 5 a 13 átomos de carbono y una estructura ramificada.

Ejemplos de posibles compuestos a utilizar como segundo agente extensor de cadena incluyen óxido de ciclohexano, cualquier cadena alifática con un grupo epóxido terminal o no terminal, tal como, por ejemplo, cis 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, cis-7,8-epoxi-2-
10 metilooctadecano, óxido de hexafluoropropileno y los glicidil ésteres vendidos por la compañía Shell Chemical bajo la marca comercial "Cardura". Esta lista está concebida para ser ilustrativa más que limitativa. Los expertos en la técnica entenderán que se pueden utilizar muchos otros compuestos.

15 **Composiciones de revestimiento que incorporan el polioli hiperramificado**

La presente invención también se refiere a las composiciones de revestimiento producidas utilizando la macromolécula hiperramificada aquí descrita. En particular, el polioli hiperramificado es adecuado para su uso en la preparación de composiciones de capas de acabado transparentes.

20 En la formulación de estas composiciones de revestimiento, la macromolécula con los dobles niveles de grupos hidroxilo se puede someter a reacción con un agente endurecedor aminoplástico, o se puede someter a reacción con un isocianato o isocianurato, o se puede someter a reacción con combinaciones de aminoplásticos e isocianatos y/o isocianuratos. Además, si algunos de los ácidos
25 carboxílicos se incorporan en la estructura de la macromolécula y quedan libres, se pueden utilizar para una reticulación con poliepóxidos con el fin de obtener un revestimiento flexible.

Los reticulantes se pueden obtener de una lista de resinas de melamina-formaldehído, isocianatos e isocianuratos y poliepóxidos conocidos. La lista
30 incluiría, de forma no exclusiva, compuestos tales como Cymel-303, hexametoximetilmelamina completamente metilada, metoximetilmelamina parcialmente metilada, butoximetilmelaminas, butoxi-metoximetilmelaminas, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de ciclohexano (CHDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de
35 metilendifenileno (MDI), isocianuratos derivados de HDI, IPDI, CHDI, TDI, MDI,

los epóxidos de la serie EPON vendidos por la compañía Shell Chemical, epóxidos de tipo bisfenol A, polímeros acrílicos con acrilato o metacrilato de glicidilo como uno de los monómeros. Los especialistas en la técnica conocen bien otros ingredientes utilizados para la producción de pinturas, que incluirían aditivos de flujo para control de reología y nivelación, disolventes, catalizadores.

Cuando el endurecimiento se produce sometiendo a reacción los grupos hidroxilo de los compuestos hiperramificados, se pueden utilizar resinas de melamina-formaldehído o isocianatos/isocianuratos de forma individual o combinaciones de los mismos. Del mismo modo, los ácidos carboxílicos se pueden endurecer con poliepóxidos de forma individual o pueden tener un endurecimiento adicional perpetuado por melamina-formaldehído o isocianatos/isocianuratos. La proporción entre los reticulantes y los grupos reactivos puede oscilar entre 2 y 0,1, preferentemente entre 1,2 y 0,8, con respecto a sus pesos equivalentes. En caso de estar presentes hidroxilos tanto primarios como secundarios, la cantidad de reticulante puede variar de modo que reaccionen todos los hidroxilos primarios dejando los hidroxilos secundarios libres para fines de adhesión, o una fracción de éstos también puede reaccionar para obtener una mejor resistencia a la humedad.

En general se ha comprobado que con un endurecimiento doble (hidroxilos con melamina-formaldehído e isocianatos o isocianuratos, o ácidos carboxílicos con epóxidos e hidroxilos con melamina-formaldehído o isocianatos o isocianuratos), la película resultante presenta excelentes características anticorrosión.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos están concebidos para ilustrar y no limitar la aplicación de la invención. En los siguientes ejemplos, todas las partes son partes en peso con respecto a la composición total, a no ser que se especifique de otra manera.

Ejemplos de resina 1

Con referencia al ejemplo ilustrado en el diagrama de la Figura 1, un poliol inicial 10, mostrado como una molécula de TMP, se somete a reacción con tres moléculas de un primer agente extensor de cadena 12, DMPA, en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico, para formar un núcleo ramificado de primera generación 14. Tal como se indica más arriba, este proceso de reacción con el primer agente extensor de cadena 12 se puede repetir, si así se desea, para formar un núcleo ramificado de segunda generación o de una generación mayor (no mostrado).

Entonces, el núcleo ramificado 14 se somete a reacción con un número adecuado de moles de un reactivo intermedio 16, que es un anhídrido carboxílico polifuncional o un ácido del mismo, para formar una macromolécula de poliéster intermedia 20 que incluye grupos carboxilo reactivos. En el ejemplo de la Figura 1,
 5 el reactivo intermedio 16 es anhídrido hexahidroftálico (HHPA). El reactivo intermedio 16 forma un sustituyente intermedio en el producto final de la macromolécula hiperramificada.

El reactivo intermedio 16 reacciona con grupos hidroxilo seleccionados del núcleo ramificado 14, mientras deja otros grupos hidroxilo sin reaccionar en el núcleo.
 10 Este es un aspecto importante de la presente invención y, en consecuencia, un exceso del reactivo intermedio 16 resulta desfavorable. La reacción entre el núcleo ramificado 14 y el reactivo intermedio 16 forma una macromolécula de poliéster intermedia 20 que tiene múltiples grupos carboxilo reactivos.

Finalmente, la macromolécula de poliéster intermedia 20 se somete
 15 adicionalmente a reacción con un segundo agente extensor de cadena 22 que, en este ejemplo, es un compuesto con un grupo epóxido terminal y una cadena hidrocarbonada flexible, para formar el polioli hiperramificado 24 de la invención, que porta grupos hidroxilo tanto primarios como secundarios.

En la realización descrita, este segundo agente extensor de cadena 22 es un
 20 glicidil éter ramificado vendido por la compañía Shell Chemical como CARDURA E-10. En la ilustración de la Figura 1, R₁ representa la estructura base de la macromolécula de poliéster intermedia, que se simboliza para evitar la necesidad de tener que dibujar continuamente su estructura, y R₂, R₃ y R₄ representan respectivamente grupos alquilo pequeños. En este ejemplo, el anillo epóxido del
 25 glicidil éter 22 está abierto y su molécula de oxígeno se ha convertido en un grupo hidroxilo. De nuevo, si se elige no someter a reacción todos los ácidos carboxílicos con el epóxido, se puede obtener una molécula que contiene grupos hidroxilo primarios y secundarios junto con grupos ácido carboxílico.

En el ejemplo de la Figura 1, el poliéster se formuló según la siguiente tabla:

30

Tabla 1

TMP	1 mol
DMPA	3 moles
HHPA	3 moles
CARDURA E-10*	3 moles

*(CARDURA es una marca comercial de la compañía Shell Chemical)

En un matraz de reacción equipado con agitador se introdujeron 67 gramos de trimetilolpropano junto con 201 gramos de ácido dimetilolpropiónico y 0,2 gramos de ácido sulfúrico como catalizador. La temperatura se aumentó a 140 grados C en un período de 45 minutos. Para ayudar a retirar el agua formada durante la reacción de condensación se utilizó una corriente de nitrógeno. Al final de la reacción se conectó una bomba de vacío al matraz para completar la retirada del agua de la reacción de condensación.

Esta reacción resultó en la síntesis de un núcleo ramificado de primera generación 14.

Después se añadieron 231 gramos de HHPA y la mezcla se calentó a 140°C. La reacción se controló mediante un equipo IR en relación con la desaparición del pico del anhídrido. Esto condujo a la formación de una macromolécula de poliéster intermedia 20. Luego se añadieron 50 gramos de Aromatic 100 para ajustar la viscosidad del producto.

Una vez completa esta reacción, se añadieron 342 gramos de CARDURA E-10 y la temperatura se mantuvo a 140°C. De nuevo, la reacción se controló mediante el pico epóxido en el equipo de control IR. La finalización de la reacción condujo a la formación de la macromolécula de polioli hiperramificada 24, que tiene tres grupos hidroxilo primarios, tres grupos hidroxilo secundarios y ningún grupo carboxilo.

20 **Ejemplo de resina 2**

Se formuló un poliéster de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 2

TMP	1 mol
DMPA	3 moles
HHPA	4 moles
CARDURA E-10	2 moles

Tal como se describe en el Ejemplo 1, 67 gramos de TMP y 201 gramos de DMPA se sometieron a reacción en presencia de óxido de dibutil-estaño (0,1 g) para formar el núcleo ramificado de primera generación 14. Éste se sometió a su vez a reacción con 308 gramos de anhídrido hexahidroftálico a 140°C, seguida de otra reacción con 228 gramos de Cardura E10 a 140°C. Como en el caso anterior, la finalización de las reacciones se controló con equipos IR. Esto dio como

resultado un poliol hiperramificado con dos grupos hidroxilo primarios, dos grupos hidroxilo secundarios y dos grupos ácido carboxílico.

Ejemplo de resina 3

Se formuló un poliéster de acuerdo con la siguiente tabla:

5

Tabla 3

TMP	1 mol
DMPA	3 moles
MHHPA	2 moles
CARDURA E-10	2 moles

Tal como se describe en el Ejemplo 1, 67 gramos de TMP y 201 gramos de DMPA se sometieron a reacción en presencia de óxido de dibutil-estaño (0,1 g) para formar el núcleo ramificado de primera generación 14. Éste se sometió a su vez a reacción con 168 gramos de anhídrido metilhexahidroftálico a 140°C, seguida de otra reacción con 228 gramos de Cardura E10 a 140°C. Como en el caso anterior, la finalización de las reacciones se controló mediante equipos IR. Esto dio como resultado un poliol hiperramificado con cuatro grupos hidroxilo primarios, dos grupos hidroxilo secundarios y ningún grupo ácido carboxílico.

15 Ejemplo de resina 4

Se formuló un poliéster de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 4

TMP	1 mol
DMPA	6 moles
MHHPA	6 moles
CARDURA E-10	4 moles

Tal como se describe en el Ejemplo 1, 67 gramos de TMP y 201 gramos de DMPA se sometieron a reacción en presencia de óxido de dibutil-estaño (0,1 g) para formar el núcleo ramificado de primera generación 14. Éste se sometió a su vez a reacción con 201 gramos de DMPA para obtener un núcleo ramificado de segunda generación que contenía doce grupos hidroxilo primarios. Éste se sometió a su vez a reacción con 504 gramos de anhídrido metilhexahidroftálico a 140°C, seguida de otra reacción con 456 gramos de Cardura E10 a 140°C. Como en el caso anterior, la finalización de las reacciones se controló mediante equipos

IR. Esto dio como resultado un poliol hiperramificado con seis grupos hidroxilo primarios, cuatro grupos hidroxilo secundarios y dos grupos ácido carboxílico.

Ejemplo de pintura 1:

36 gramos de resina del Ejemplo 1 se mezclaron con 10 gramos de
5 hexametoximetilmelamina (HMMM) a presión ambiente en un recipiente abierto a temperatura ambiente, con 0,2 gramos de ácido dodecibenceno sulfónico (DDBSA) como catalizador. Los reactivos se mezclaron utilizando un agitador y se empleó Aromatic 100 como disolvente para ajustar la viscosidad. La mezcla resultante se estiró sobre un sustrato de placa metálica para producir una muestra
10 de ensayo de revestimiento transparente delgado. La película se endureció durante 30 minutos a 121,11°C (250°F) y a continuación pasó un ensayo de roce doble MEK de más de 200.

Ejemplo de pintura 2:

36 gramos de resina del Ejemplo 1 se mezclaron con 19,5 gramos de HDI
15 triisocianato BASF a presión ambiente en un recipiente abierto a temperatura ambiente, con 0,2 gramos de dilaurato de dibutil-estaño como catalizador. Los reactivos se mezclaron utilizando un agitador y se empleó Aromatic 100 como disolvente para ajustar la viscosidad. La mezcla resultante se estiró sobre un sustrato de placa metálica para producir una muestra de ensayo de revestimiento
20 transparente delgado. La película se endureció durante 30 minutos a 121,11°C (250°F) y a continuación pasó un ensayo de roce doble MEK de más de 100.

REIVINDICACIONES

1. Macromolécula de polioli hiperramificada, que se obtiene
 - a) sometiendo a reacción un polioli inicial con un primer agente extensor de cadena que contiene múltiples grupos hidroxilo y que también contiene un grupo carboxilo, para formar un núcleo ramificado de primera generación;
 - b) opcionalmente, someter además a reacción el núcleo ramificado de primera generación con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de generación posterior;
 - c) someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación o de generación posterior con una cantidad controlada de un reactivo intermedio seleccionado de entre el grupo consistente en ácidos carboxílicos polifuncionales o anhídridos de éstos para formar un puente éster con los mismos, obteniéndose así una macromolécula de poliéster intermedia, eligiéndose la cantidad controlada de modo que el reactivo intermedio reaccione con grupos hidroxilo seleccionados del núcleo ramificado y deje otros grupos hidroxilo del núcleo sin reaccionar; y
 - d) someter a reacción la macromolécula de poliéster intermedia con un segundo agente extensor de cadena formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres, glicidil éteres, epóxidos, resinas epoxi, ácidos epoxidizados, alcoholes epoxidizados, óxido de ciclohexano, y cadenas alifáticas que incluyen un grupo epóxido terminal o no terminal.
2. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque el segundo agente extensor de cadena está formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en cis-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, cis-7,8-epoxi-2-metiloctadecano y óxido de hexafluoropropileno.
3. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque el segundo agente extensor de cadena está formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres y glicidil éteres.
4. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque el núcleo ramificado de primera generación se somete a reacción con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de generación posterior.

5. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho reactivo intermedio se selecciona de entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ortoftálico, anhídrido tetrahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico.
- 5 6. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho reactivo intermedio es ácido hexahidroftálico o su anhídrido.
7. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho poliol inicial es trimetilolpropano.
8. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho
10 segundo agente extensor de cadena es ácido dimetilolpropiónico.
9. Macromolécula según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho segundo agente extensor de cadena es un glicidil éster que tiene de 5 a 13 átomos de carbono y una estructura ramificada.
10. Método para producir una macromolécula de poliol hiperramificada tal
15 como se define en la reivindicación 1, que incluye los pasos de:
- a) someter a reacción un poliol con un primer agente extensor de cadena que contiene múltiples grupos hidroxilo y que también contiene un grupo carboxilo, para formar un núcleo ramificado de primera generación;
- b) opcionalmente, además someter a reacción el núcleo ramificado de
20 primera generación con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de generación posterior;
- c) someter a reacción el núcleo ramificado de primera generación o de generación posterior con una cantidad controlada de un reactivo intermedio seleccionado de entre el grupo consistente en ácidos carboxílicos
25 polifuncionales o anhídridos de éstos para formar un puente éster con los mismos, obteniéndose así una macromolécula de poliéster intermedia, eligiéndose la cantidad controlada de modo que el reactivo intermedio reaccione con grupos hidroxilo seleccionados del núcleo ramificado y deje otros grupos hidroxilo del núcleo sin reaccionar; y
- 30 d) someter a reacción la macromolécula de poliéster intermedia con un segundo agente extensor de cadena formado a partir de un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en glicidil ésteres, glicidil éteres, epóxidos, resinas epoxi, ácidos epoxidizados, alcoholes epoxidizados, óxido de ciclohexano, y cadenas alifáticas que incluyen un grupo epóxido
35 terminal o no terminal.

11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el núcleo ramificado de primera generación se somete a reacción con un primer agente extensor de cadena para formar un núcleo ramificado de generación posterior.
- 5 12. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho reactivo intermedio se selecciona de entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ortoftálico, anhídrido tetrahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico.
- 10 13. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho reactivo intermedio es ácido hexahidroftálico o su anhídrido.
14. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho poliol inicial es trimetilolpropano.
15. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho primer agente extensor de cadena es ácido dimetilolpropiónico.
- 15 16. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho segundo agente extensor de cadena es un glicidil éster que tiene de 5 a 13 átomos de carbono y una estructura ramificada.
17. Composición de revestimiento que comprende un producto de reacción de la macromolécula de la reivindicación 1 y un isocianato.
- 20 18. Composición de revestimiento que comprende un producto de reacción de la macromolécula de la reivindicación 1 y un aminoplasto.
19. Composición de revestimiento que comprende un producto de reacción de la macromolécula de la reivindicación 1 con un aminoplasto y también con un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en isocianatos e isocianuratos.
- 25