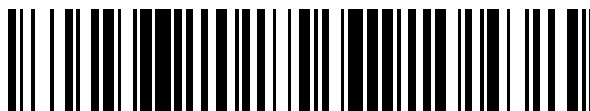


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 548**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/02** (2006.01)

**C08G 63/06** (2006.01)

**C08G 63/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2008** **E 08717828 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2139940**

54 Título: **Poliésteres hiperramificados**

30 Prioridad:

**22.03.2007 EP 07104693**

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

**21.10.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHÖNFELDER, DANIEL;  
BRUCHMANN, BERND;  
FEUERHAKE, ROBERT;  
HÄHNLE, HANS-JOACHIM y  
PAKUSCH, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 510 548 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 hiperramificados

La presente invención se refiere a nuevos poliésteres hiperramificados a base de ácidos oligohidroxicarboxílicos con funcionalidad definida.

5 Son conocidos poliésteres hiperramificados a base de ácido dimetilolpropiónico, por ejemplo, por los documentos EP 630389 B1, WO 00/222700 o EP 1582548 A.

Sin embargo, en estos poliésteres hiperramificados es desventajoso que se preparen en condiciones de reacción relativamente indeterminadas, de tal manera que presentan funcionalidades irregulares.

10 Asimismo son conocidos poliésteres perfectamente dendriméricos que contienen unidades de ácido dimetilolpropiónico, por ejemplo, por E. Malmström y col., *Macromolecules* 2004, 37(2), 322-329.

En estos compuestos es desventajoso que en la síntesis no se puede emplear ácido dimetilolpropiónico, sino, para conseguir las elevadas selectividades, ácido dimetilolpropiónico provisto de un acetónido como grupo protector.

15 Por tanto, una síntesis de este tipo requiere, por un lado, el ácido dimetilolpropiónico protegido con acetónido, no económico, como componente de partida y, por otro lado, etapas de reacción para la retirada de estos grupos protectores.

20 Este documento describe también la necesidad de poliésteres hiperramificados que contengan grupos que se pueden introducir mediante polimerización tales como, por ejemplo, grupos acrilato o metacrilato para emplear los mismos, por ejemplo, en la preparación de polímeros. A este respecto es importante que tales compuestos presenten exactamente un grupo polimerizable por radicales, ya que compuestos con dos o más grupos polimerizables por radicales conducirían a una reticulación de los polímeros.

Por tanto, existe una necesidad de poliésteres hiperramificados fáciles de sintetizar que sean, en esencia, monofuncionales en relación con grupos polimerizables por radicales.

25 El objetivo de la presente invención era proporcionar poliésteres hiperramificados con estructura regular que se pudieran preparar partiendo de elementos constituyentes de síntesis sencillos prescindiendo de operaciones de grupos protectores que fuesen, en esencia, monofuncionales en relación con grupos carboxi y que se pudiesen convertir con facilidad en compuestos asimismo en esencia monofuncionales, por ejemplo, polimerizables por radicales.

30 El objetivo se ha conseguido mediante poliésteres hiperramificados con un peso molecular promedio en peso Mw entre 500 y 300.000 g/mol, obtenibles mediante conversión de al menos un ácido oligohidroxicarboxílico, en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo compuesto de ácidos, quelatos de metal, alcoholatos de metal, alcanooatos de metal y compuestos organometálicos; y en presencia de al menos un disolvente inerte en las condiciones de reacción, caracterizado porque se ajusta la temperatura durante la reacción a no más de 120 °C, la funcionalidad media de funciones carboxi por molécula asciende a más de 0,8 y menos de 1,05 y la funcionalidad media de grupos éter  $-CH_2-O-CH_2-$  asciende a menos de 0,20.

35 En el marco de la presente invención, por poliésteres hiperramificados se entiende macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carboxi que son tanto estructural como molecularmente irregulares. Por un lado, partiendo de una molécula central pueden estar estructuradas de forma análoga a dendrímeros, sin embargo, con longitud de cadena irregular de las ramas. Por otro lado, también pueden estar estructuradas de forma lineal con grupos laterales funcionales ramificados o, no obstante, como combinación de los dos extremos, presentar partes de la molécula lineales y ramificadas. Para la definición de polímeros dendriméricos e hiperramificados véase también P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2718 y H. Frey y col., *Chem. Eur. J.*, 2000, 6 (14), 2499.

45 Por "altamente ramificado" e "hiperramificado" se entiende, en el contexto de la presente invención, que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir, la cantidad de media de enlaces dendríticos más la cantidad media de los grupos terminales por molécula, dividido por la suma de la cantidad media de los enlaces dendríticos, la cantidad media de los enlaces lineales y la cantidad media de los grupos terminales, multiplicado por 100, es del 10 al 99,9 %, preferentemente del 20 al 99 %, de forma particularmente preferente del 20 al 95 %.

Por "dendrimérico" se entiende, en el contexto de la presente invención, que el grado de ramificación es del 99,9 - 100 %. Para la definición del "grado de ramificación" véase H. Frey y col., *Acta Polym.* 1997, 48, 30.

50 Representa una importante característica de los poliésteres que no están reticulados. "No reticulado" en el marco del presente documento significa que existe un grado de reticulación menor del 15 % en peso, preferentemente menor del 10 % en peso, determinado a través de la parte insoluble del polímero.

La parte insoluble del polímero se determinó mediante una extracción durante cuatro horas con el mismo disolvente que se usa para la cromatografía de permeación en gel, es decir, seleccionado del grupo compuesto de

tetrahidrofurano, dimetilacetamida y hexafluoroisopropanol, en función de en qué disolvente es más soluble el polímero, en un aparato Soxhlet y, después del secado del residuo hasta la constancia de peso, pesaje del residuo remanente.

- 5 La reacción de estructuración de este tipo de poliésteres se realiza mediante reacción del grupo carboxi del ácido oligohidroxicarboxílico con uno de los grupos hidroxilo. En una reacción de estructuración ideal mediante esterificación de  $n$  moléculas de un ácido oligohidroxicarboxílico bifuncional en relación con grupos hidroxilo, esto conduciría a un poliéster hiperramificado con  $(n+1)$  grupos hidroxilo y exactamente un grupo carboxi. Sin embargo, esta estructura ideal en realidad se ve alterada por reacciones de esterificación de los grupos hidroxilo y por esterificación intramolecular (formación de lactona).
- 10 La reacción de esterificación conduce a que estén contenidos menos grupos hidroxilo de lo ideal en el producto. Los grupos éter formados intramolecularmente no tienen ningún efecto sobre la cantidad de los grupos carboxi por molécula. Por el contrario, por cada grupo éter formado intramolecularmente se forma otra función carboxi libre en el poliéster hiperramificado. Sin embargo, esto va en contra del requisito, de acuerdo con el objetivo, de productos monofuncionales y estructurados de manera uniforme. Por tanto, es necesario suprimir o al menos desplazar la reacción de esterificación.
- 15 La formación de lactona se realiza mediante reacción intramolecular de un grupo carboxi con un grupo hidroxilo y conduce, además de a una estructura irregular, a una reducción de los grupos carboxi libres en el producto. Esta reacción disminuye la funcionalidad media de grupos carboxi en el producto. Sin embargo, esto va en contra del requisito, de acuerdo con el objetivo, de productos monofuncionales y estructurados de manera uniforme. Es decir, es necesario suprimir o al menos desplazar la formación de lactona. Ya que la formación de lactona disminuye la funcionalidad de grupos carboxi en la molécula, mientras que la esterificación intermolecular la aumenta, la formación de lactona es más fácil de tolerar que una reacción que lleve a un aumento de la funcionalidad carboxi. Sin embargo, preferentemente también la formación de lactona es tan reducida como sea posible.
- 20 El peso molar medio en peso  $M_w$  (determinado mediante cromatografía de permeación en gel mediante el uso de patrones de poli(metacrilato de metilo) de los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención se encuentra, la mayoría de las veces, entre 500 y 300.000, preferentemente de 600 a 200.000 g/mol, el peso molar medio en número  $M_n$ , entre 400 y 50.000, preferentemente entre 500 y 30.000 g/mol.
- 25 La polidispersidad, por norma general, es de 1,1 a 30, preferentemente de 1,2 a 20.
- 30 Los poliésteres altamente funcionales, altamente ramificados o hiperramificados de acuerdo con la invención son líquidos o sólidos a temperatura ambiente (23 °C) y, por norma general, presentan una temperatura de transición vítrea de -50 a 120 °C, preferentemente de -40 a 100 °C y, de forma particularmente preferente, de -30 a 80 °C. Tales poliésteres altamente funcionales, altamente ramificados o hiperramificados que están estructurados a partir de ácidos oligohidroxicarboxílicos aromáticos, pueden presentar una temperatura de transición vítrea de hasta 180 °C.
- 35 La temperatura de transición vítrea  $T_g$  se determina con el procedimiento de DSC (calorimetría diferencial de barrido) de acuerdo con ASTM 3418/82, la velocidad de calentamiento asciende, preferentemente, a 10 °C/min.
- El número de OH de acuerdo con DIN 53240, parte 2 de los poliésteres hiperramificados, por norma general, es de 1 a 800 mg KOH/g, preferentemente de 50 a 800 mg KOH/g, de forma particularmente preferente de 80 a 700 mg KOH/g.
- 40 Es esencial de acuerdo con la invención que los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención presenten una funcionalidad media de funciones carboxi (-COOH) de más de 0,8, de forma particularmente preferente de más de 0,9 y, de forma muy particularmente preferente, más de 0,95 y menos de 1,05.
- Con la funcionalidad media se quiere decir la cantidad promedio de los correspondientes grupos funcionales por molécula.
- 45 Se pueden comprobar macromoléculas indeseadas con diferente contenido de grupos carboxi de forma particularmente buena mediante procedimientos de espectrometría de masas tales como, por ejemplo, mediante análisis MALDI-TOF. De este modo se pueden separar, mediante adición de distintas sales (por ejemplo, con un catión con la masa molar "cat" de la serie de las sales de  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ ) durante la preparación de muestras antes de la medición MALDI-TOF, las señales de las macromoléculas que contienen grupos carboxi de las series de señales de los restantes componentes sin grupos carboxi. Las macromoléculas con grupos carboxi pueden mostrar además de las señales habituales con la masa  $(M + cat)^+$  a causa del intercambio protón-catión para cada grupo carboxi contenido señales adicionales, que presentan un valor de masa aumentado en la masa del catión reducido en una unidad de masa (cat-1). De este modo, para cada macromolécula dependiendo de la funcionalidad de grupos carboxi resulta un patrón de señal de espectrometría de masas típico con separación de masas de (cat-1).
- 50
- 55 Los tres siguientes ejemplos han de aclarar este estado de los hechos: en el caso de las macromoléculas monofuncionales en relación con los grupos carboxi en el MALDI-TOF aparece solo el ión de molécula cationizado

(M + cat)<sup>+</sup> así como la señal aumentada producida por intercambio de protón-catión en (M + (cat - 1) + cat)<sup>+</sup>. Las macromoléculas con dos grupos carboxi por molécula muestran, además de estas dos series de señales, adicionalmente una tercera serie que procede por el doble intercambio protón-catión y que tiene una masa aumentada en 2 \* (cat - 1): (M + 2 \* (cat - 1) + cat)<sup>+</sup>. Por el contrario, las macromoléculas sin grupos carboxi mostrarían solo la señal principal en (M + cat)<sup>+</sup>, ya que sin grupo carboxi libre no es posible ningún intercambio protón-catión.

Otra característica de los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención es que presentan una reducida funcionalidad media de grupo éter -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-. Esta frecuentemente asciende a menos de 0,2, preferentemente a menos de 0,15, de forma particularmente a menos de 0,10, de forma muy particularmente preferente a menos de 0,06 y especialmente a menos de 0,04. Tales grupos éter se producen mediante reacción inter- o intramolecular de grupos hidroximetilo de unidades de ácido oligohidroxicarboxílico entre sí. Esto tiene, en particular, la consecuencia de que para cada grupo éter intermolecular se forma un grupo carboxi irregular.

Se puede determinar el contenido de grupos éter -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- en el producto mediante espectroscopía RMN de <sup>13</sup>C a 100 MHz en d<sub>6</sub>-DMSO. De este modo, los grupos CH<sub>2</sub> de los grupos éter -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- en la RMN de <sup>13</sup>C en comparación con los grupos CH<sub>2</sub> de los grupos éster -CH<sub>2</sub>-O-OC- están desplazados a campo profundo. Por ejemplo, los grupos CH<sub>2</sub> de los grupos éter en el poliéster hiperramificado del ácido dimetilolbutírico aparecen en un campo aproximadamente 2 - 10 ppm más profundo que los grupos CH<sub>2</sub> de los grupos éster que aparecen en aproximadamente 58 - 63 ppm.

Otra característica de los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención es que presentan una reducida funcionalidad de grupos lactona. Esta, por norma general, asciende a menos de 0,10, preferentemente a menos de 0,08, de forma particularmente preferente a menos de 0,06, de forma muy particularmente preferente a menos de 0,04 y especialmente a menos de 0,02. Las lactonas se producen por reacción intramolecular de grupos hidroximetilo con grupos carboxi ya esterificados o libres. La reacción con grupos carboxi libres tiene, en particular, la consecuencia de que para cada lactona se estructura un grupo carboxi regular. Si reaccionan, por ejemplo, dos unidades de ácido oligohidroxicarboxílico entre sí, entonces se forma a partir de esto un sistema de anillo dimérico sin grupos carboxi. En la reacción de poliésteres correspondientemente mayores se forman lactonas macrocíclicas sin grupos carboxi.

Se puede determinar el contenido de lactonas en el producto, por ejemplo, mediante espectroscopía de RMN bidimensional mediante interacciones transanulares de los átomos de hidrógeno.

Se pueden comprobar de forma particularmente buena los componentes cíclicos del polímero hiperramificado asimismo mediante procedimientos de espectrometría de masas tales como, por ejemplo, mediante análisis de MALDI-TOF. De este modo, los polímeros hiperramificados que contienen un ciclo por molécula, es decir, un enlace éter intramolecular o un enlace éster intramolecular (lactona), presentan una señal desplazada en comparación con la señal principal 18 unidades de masa hacia valores de masa menores, ya que, en comparación con la señal principal sin ciclo, se producen por escisión de una molécula de agua adicional por macromolécula. Por consiguiente, las macromoléculas con n ciclos por molécula muestran una señal que está desplazada, en comparación con la señal principal, n \* 18 unidades de masa hacia valores de masa menores.

Los ácidos oligohidroxicarboxílicos presentan, además de exactamente una función carboxi, al menos dos funciones hidroxilo, por ejemplo, de dos a cinco, preferentemente de dos a cuatro, de forma particularmente preferente de dos a tres y de forma muy particularmente preferente con exactitud dos.

Los ácidos oligohidroxicarboxílicos pueden contener grupos aromáticos o ser alifáticos, preferentemente son alifáticos.

Los grupos hidroxilo pueden estar presentes preferentemente en forma de grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>-OH).

Un ejemplo de compuestos con exactamente un grupo carboxi que presentan, en posición 2 con respecto al grupo carboxi, más de dos grupos hidroximetilo, es el ácido 2,2,2-tris(hidroximetil)acético. Uno de tales ácidos oligohidroxicarboxílicos que contienen grupos hidroxilo en una forma distinta de los grupos hidroximetilo es, por ejemplo, el ácido 2,3-dihidroxipropiónico. Son ejemplos de compuestos con exactamente un grupo carboxi que presentan más de dos grupos hidroxilo los ácidos de azúcar tales como ácido glucónico, ácido glucárico, ácido glucurónico, ácido galacturónico o ácido múcico (ácido galactárico).

Es concebible y preferente el empleo de ácidos dihidroxicarboxílicos aromáticos, tales como 2,4-, 2,6- y, preferentemente, ácido 3,5-dihidroxibenzoico o ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)valérico.

Son ácidos oligohidroxicarboxílicos particularmente preferentes ácidos 2,2-bis(hidroximetil)alcanocarboxílicos.

Son ácidos 2,2-bis(hidroximetil)alcanocarboxílicos que se pueden emplear de acuerdo con la invención, por ejemplo, aquellos con cinco a doce átomos de carbono, preferentemente de cinco a siete, de forma particularmente preferente seis átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico) y ácido 2,2-bis(hidroximetil)valérico,

preferentemente ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico) o ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico) y, de forma particularmente preferente, ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (ácido dimetilolbutírico).

5 Los ácidos oligohidroxicarboxílicos se pueden emplear como sales, por ejemplo, como amonio o sales de metal alcalino o, preferentemente, como ácidos libres.

10 En una forma de realización preferente, la conversión de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de no más del 25 % en moles (en relación con la cantidad de ácido oligohidroxicarboxílico), preferentemente de no más del 10 % en moles, de forma particularmente preferente no más del 5 % en moles y, de forma muy particularmente preferente, en ausencia de ésteres del ácido oligohidroxicarboxílico diferentes de aquellos ésteres del ácido oligohidroxicarboxílico que llevan grupos polimerizables por radicales. En particular queda excluida la presencia de los ésteres del ácido oligohidroxicarboxílico que llevan grupos polimerizables por radicales. Esto tendría la desventaja de que los grupos polimerizables por radicales sensibles a polimerización estarían expuestos durante la reacción de esterificación a las condiciones de reacción de la esterificación.

15 En otra forma de realización preferente, la conversión de acuerdo con la invención se lleva a cabo en ausencia de derivados del ácido oligohidroxicarboxílico, en los que los grupos hidroxilo están provistos de los grupos protectores conocidos por el experto, en particular se llevan a cabo en ausencia de ácidos 1,3-dioxan-5-carboxílicos sustituidos con 5-alquilo. En el caso de los mismos se trata de productos de conversión del ácido oligohidroxicarboxílico con aldehídos o cetonas, por ejemplo, acetónidos.

20 A este respecto, estos ácidos 1,3-dioxan-5-carboxílicos sustituidos con 5-alquilo pueden estar mono-, di- o no sustituidos en posición 2, tratándose en el caso del grupo alquilo en posición 5, preferentemente, de un metilo o, de forma particularmente preferente, de un grupo etilo.

Otros derivados protegidos de los ácidos oligohidroxicarboxílicos, en cuya ausencia se lleva a cabo preferentemente la reacción de acuerdo con la invención, son productos de conversión del ácido oligohidroxicarboxílico en los que los grupos hidroxilo están unidos a través de unidades de carbonato o están protegidos con grupos sililo.

25 En otra forma de realización preferente se lleva a cabo la conversión de acuerdo con la invención en ausencia de compuestos que contienen exclusivamente grupos hidroxilo. Tales compuestos que contienen exclusivamente grupos hidroxilo son, por ejemplo, mono-, di- o polialcoholes, pero también sus ésteres u otros ácidos oligohidroxicarboxílicos. Es desventajoso en el caso de la presencia de tales alcoholes que estos compuestos pueden reaccionar con los grupos carboxilo y, por tanto, disminuirían el contenido deseado de acuerdo con la invención de grupo carboxilo.

30 Para la preparación de los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención es decisivo no seleccionar demasiado elevada la temperatura durante la reacción, ya que por ello se favorece la reacción de esterificación y/o la formación de lactona.

35 Por norma general, la temperatura durante la reacción no debería ascender a más de 120 °C, preferentemente a no más de 110 °C, de forma particularmente a no más de 100 °C y, de forma muy particularmente preferente, a no más de 90 °C.

Evidentemente es necesaria una temperatura mínima para dejar que la reacción se desarrolle con una velocidad razonable. Por norma general, la temperatura durante la reacción debería ascender al menos a 50 °C, preferentemente al menos a 60 °C y, de forma particularmente preferente, al menos a 70 °C.

40 Por el contrario, la duración de la reacción, por norma general, tiene una influencia de orden menor y también depende de la temperatura seleccionada. Cuanto mayor sea la temperatura, más corta debe seleccionarse la duración de la reacción. La duración de la reacción no debería superar las 48 horas, preferentemente no más de 36 horas, de forma particularmente preferente no más de 24 horas. Sin embargo, por norma general se requieren al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas, de forma particularmente preferente al menos 6 horas, de forma muy particularmente preferente al menos 8 horas y especialmente al menos 12 horas.

45 Es decisivo que en la reacción esté garantizada una conversión suficiente del ácido oligohidroxicarboxílico. La conversión en relación con los grupos carboxilo que han reaccionado debería ascender al menos al 50 %, preferentemente al menos al 66 %, de forma particularmente preferente al menos al 75 %, de forma muy particularmente preferente al menos al 80 %, en particular al menos al 85 %, especialmente al menos al 90 % e incluso al menos al 95 %. Pueden ser razonables también conversiones incluso mayores tales como de al menos el 97 %, el 98 % o incluso el 99 %.

50 La conversión se puede seguir, por ejemplo, al seguir la formación del agua liberada durante la reacción de esterificación que, por ejemplo, se puede eliminar mediante destilación, preferentemente eliminar mediante destilación de forma azeotrópica. Sin embargo, también es concebible llevar la conversión hasta un aumento significativo de la viscosidad de la mezcla de reacción.

- Para esto se lleva a cabo la reacción en al menos un, preferentemente con exactitud en un disolvente. El disolvente debe ser preferentemente inerte en las condiciones de reacción, es decir, no reaccionar con el reactante, los productos intermedios o el producto. Se considera inerte un disolvente cuando en las condiciones de reacción no se degrada en más del 5 % en peso, en relación con la cantidad de partida, de forma discrecional, por ejemplo, mediante reacción con el reactante, producto intermedio o producto o mediante descomposición térmica, preferentemente en no más del 3, de forma particularmente preferente no más del 2, de forma muy particularmente preferente no más del 1, en particular en no más del 0,5 y en particular en no más del 0,2 % en peso.
- Como consecuencia de esto, el uso de alcoholes o compuestos que contienen grupos carbonilo como disolvente es menos preferido. Son alcoholes, por ejemplo, alcanoles que presentan de 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituidos, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, *n*-decanol, *n*-dodecanol (alcohol laurílico), 2-etilhexanol, ciclopentanol o ciclohexanol. Son compuestos que contienen grupos carbonilo, por ejemplo, aldehídos o en particular cetonas, por ejemplo acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, *iso*-butilmetilcetona, ciclopentanona o ciclohexanona.
- Es concebible, aunque menos preferido, el empleo de ésteres de ácido carboxílico como disolvente, por ejemplo, acetato de *n*-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo.
- El disolvente empleado debe presentar una solubilidad suficiente para el ácido oligohidroxicarboxílico. Para esto se prefieren, por ejemplo, aquellos disolventes que son suficientemente polares y que presentan una constante de dielectricidad relativa de 5 a 80, preferentemente de 7 a 50 y, de forma particularmente preferente, de 7,4 a 40.
- Son ejemplos de esto hidrocarburos halogenados, preferentemente hidrocarburos clorados, por ejemplo, compuestos aromáticos o alifáticos clorados. Se prefieren clorobenceno, clorotolueno, *o*-diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetano o 1,1,1-tricloroetano.
- Sin embargo, son concebibles también éteres cíclicos o acíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano, dioxanos, éter de *terc*-butil-metilo o éter de *terc*-butiletilo.
- En principio, no se ponen límites superiores al punto de ebullición del disolvente.
- Para posibilitar una separación mediante destilación sencilla del disolvente empleado después de la finalización de la reacción se prefiere emplear aquellos disolventes con un punto de ebullición a presión normal de no más de 150 °C.
- Además, puede ser ventajoso emplear disolventes con un punto de ebullición a presión normal que se encuentre por encima de la temperatura de reacción o se corresponda con el mismo. En este caso se puede llevar a cabo la reacción sencillamente a presión atmosférica o presión normal y el disolvente, después de finalizar la reacción, sencillamente se puede eliminar mediante destilación.
- Naturalmente, también es concebible emplear disolventes con un menor punto de ebullición. En este caso, la reacción se tendría que llevar a cabo a presión aumentada para conseguir la temperatura mínima requerida.
- Además, a la reacción se añade al menos un catalizador que acelera la reacción de esterificación. En sí son conocidos por el experto tales catalizadores.
- El catalizador está seleccionado del grupo compuesto de ácidos, quelatos de metal, alcoholatos de metal, alcanolatos de metal y compuestos organometálicos.
- Son ácidos preferentes aquellos con un valor de pKs menor de 4,75, de forma particularmente preferente menor de 4,0 y, en particular, menor de 3,0.
- Como catalizador de esterificación ácido se emplea preferentemente ácido *para*-toluenosulfónico. Otros catalizadores de esterificación ácidos útiles son ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido alcanforsulfónico, ácido ciclododecansulfónico y/o ácido sulfúrico. Se pueden usar también mezclas correspondientes. El contenido de catalizador de esterificación, en relación con la mezcla de reacción contenida en su interior, de forma apropiada es del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 6 % en peso. Los ácidos carboxílicos en principio también son concebibles como catalizador, siempre que presenten una fuerza de ácido suficiente. Pero ya que los ácidos carboxílicos por sí mismos son reactivos y, por tanto, pueden reaccionar también adicionalmente, los ácidos carboxílicos son catalizadores menos preferidos.
- Los compuestos de metal son alcanolatos, alcanolatos, quelatos o compuestos organometálicos de los metales de los grupos IIIA a VIIIA o IB a VB en el sistema periódico de los elementos.
- Son metales preferentes boro, aluminio, estaño, cinc, titanio, antimonio, zirconio o bismuto.

A este respecto son quelatos compuestos cíclicos en los que los metales y agrupaciones con pares de electrones en solitario forman un anillo. Un formador de quelato preferente es acetato de acetilo. Un ejemplo de un catalizador de este tipo es el acetato de acetilo de zirconio.

5 Son alcanolatos, por ejemplo, alcanolatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente alcanolatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, son particularmente preferentes metanolato, etanolato, *iso*-propanolato y *n*-butanolato, son muy particularmente preferentes metanolato y etanolato y en particular metanolato.

Son alcanolatos, por ejemplo, alcanolatos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, se prefieren alcanolatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, es particularmente preferente el acetato.

Los compuestos organometálicos son aquellos con un enlace metal-carbono directo.

10 Los compuestos de metal preferentes como catalizadores son tetrabutanolato de titanio, tetraisopropanolato de titanio, tetrabutanolato de zirconio, *n*-octanoato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño(II), laurato de estaño(II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, trietanolato de antimonio o derivados de ácido borónico, por ejemplo, ácido piridinoborónico.

15 La modificación de los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención con ácidos monofuncionales, por ejemplo, ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos, preferentemente ácidos carboxílicos, puede representar una forma de realización preferente. Esta modificación se puede realizar después de la terminación de la conversión del ácido oligohidroxicarboxílico o, preferentemente, durante la conversión del ácido oligohidroxicarboxílico.

20 Además se pueden emplear mezclas de dos o varios de los ácidos que se han mencionado anteriormente. Los ácidos pueden usarse como tales o en forma de derivados. Tales derivados son en particular

- los anhídridos de los ácidos mencionados y, de hecho, en forma monomérica o incluso polimérica;

- los ésteres de los ácidos mencionados, por ejemplo

25 • ésteres de mono- o dialquilo, preferentemente ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, de forma particularmente preferente ésteres de mono- o dimetilo o los correspondientes ésteres de mono- o dietilo, pero también los ésteres de mono- y dialquilo derivados de alcoholes superiores tales como, por ejemplo, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, isobutanol, *terc*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol,

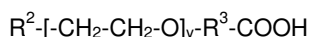
• ésteres de mono- y divinilo así como

• ésteres mixtos, preferentemente éster de metiletilo.

30 Por ejemplo, los polímeros hiperramificados se pueden hacer reaccionar con ácidos alquil- o alquencilcarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoléico, ácido linolénico o sus sales de Li, Na, K, Cs, Ca o amonio, con ácidos alquilsulfónicos, por ejemplo, ácido octansulfónico, ácido dodecansulfónico, ácido estearilsulfónico o ácido oleilsulfónico o sus sales de Li, Na, K, Cs, Ca o amonio, con ácido alcanforsulfónico, ácido ciclododecilsulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, sulfonato de 4-hexilbenceno, sulfonato de 4-octilbenceno, sulfonato de 4-decilbenceno o sulfonato de 4-dodecilbenceno o sus sales de Li, Na, K, Cs, Ca o amonio, con sulfatos de alquilo, por ejemplo, con sulfatos de *n*-alquilo o con sulfatos de alquilo secundarios.

35 Los restos alquilo, alquenido, cicloalquilo o arilo a este respecto pueden presentar hasta 20 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20, de forma particularmente preferente de 7 a 20.

40 Sin embargo, también es concebible la conversión con ácidos que contienen grupos oxalquileno. A este respecto se trata, preferentemente, de aquellos ácidos de fórmula



en la que

R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono,

y es igual a 0 o un número entero positivo de 1 a 20 y

45 R<sup>3</sup> es un grupo alquileno que presenta de 1 a 8, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferente de 1 a 2 y, de forma muy particularmente preferente, un átomo de carbono.

A este respecto, por un grupo alquilo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono se entiende metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo y 2-etilhexilo.

Por un grupo alquileo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono se entiende metileno, 1,1-etileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno y 1,6-hexileno.

Preferentemente, en el caso de R<sup>2</sup> se trata de metilo, etilo o *n*-butilo, preferentemente de metilo o *n*-butilo y, de forma particularmente preferente, de metilo.

- 5 Preferentemente, y es un número de 1 a 10, de forma particularmente preferente de 1 a 5 y, de forma muy particularmente preferente, 1, 2 o 3.

Preferentemente, R<sup>3</sup> es metileno o 1,2-etileno, de forma particularmente preferente metileno.

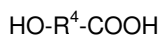
- 10 De los ácidos monofuncionales mencionados se pueden hacer reaccionar del 0 al 40 % en moles, preferentemente del 0 al 30 % en moles, de forma particularmente preferente del 0 al 20 % en moles, de forma muy particularmente preferente del 0 al 10 % en moles y especialmente el 0 % en moles en relación con el ácido oligohidroxicarboxílico empleado.

- 15 Puede representar otra forma de realización preferente modificar los poliésteres hiperramificados de acuerdo con la invención con ácidos monohidroxicarboxílicos o sus derivados. Esta modificación se puede realizar después de la terminación de la conversión del ácido oligohidroxicarboxílico o, preferentemente, durante la conversión del ácido oligohidroxicarboxílico.

A este respecto son derivados tal como se han definido anteriormente y pueden ser, adicional y preferentemente, lactonas.

Son ejemplos de lactonas a este respecto gamma-butirolactona, gamma-valerolactona, delta-valerolactona, gamma-caprolactona y épsilon-caprolactona.

- 20 Son ejemplos de ácidos monohidroxicarboxílicos aquellos de fórmula



en la que

R<sup>4</sup> es un grupo alquileo que presenta de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6, de forma particularmente preferente de 3 a 5 y, de forma muy particularmente preferente, 3 o 4 átomos de carbono.

- 25 Preferentemente se trata en el caso de R<sup>4</sup> de una unidad de  $\alpha,\omega$ -alquileo, son concebibles, aunque menos preferentes, unidades de  $\alpha,(\omega-1)$ - o  $\alpha,(\omega-2)$ -alquileo.

- 30 De los ácidos monohidroxicarboxílicos mencionados se pueden hacer reaccionar del 0 al 40 % en moles, preferentemente del 0 al 30 % en moles, de forma particularmente preferente del 0 al 20 % en moles, de forma muy particularmente preferente del 0 al 10 % en moles y especialmente el 0 % en moles en relación con el ácido oligohidroxicarboxílico empleado.

Los poliésteres hiperramificados, monofuncionales en relación con el grupo ácido carboxílico, preparados de acuerdo con la invención de este modo preferentemente se continúan haciendo reaccionar hasta dar aquellos poliésteres hiperramificados en los que la función carboxi se derivatiza con exactamente un grupo polimerizable por radicales.

- 35 Son grupos polimerizables por radicales, por ejemplo, grupos alilo, grupos éter de vinilo y preferentemente grupos acrilato y metacrilato, resumiéndose estos últimos en el presente documento de forma abreviada como grupos (met)acrilato, así como enlaces dobles conjugados a sistemas aromáticos.

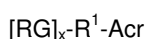
Los grupos alilo (H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-) pueden estar presentes como tales o, preferentemente, como grupos de éter de alilo (H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-O-), sin embargo son concebibles también grupos de éster de alilo (H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-O-CO-).

- 40 Pueden estar presentes grupos de éter de vinilo (H<sub>2</sub>C=CH-O-) como alternativa también como grupos de éster de vinilo (H<sub>2</sub>C=CH-O-CO-).

Los dobles enlaces conjugados a sistemas aromáticos son, por ejemplo, aquellos tal como están presentes en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, ácido cinámico o ésteres de ácido cinámico.

- 45 La derivatización se realiza mediante reacción del grupo carboxi de los poliésteres hiperramificados con al menos un compuesto que lleva al menos un, preferentemente con exactitud un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales, preferentemente un grupo (met)acrilato.

Tales compuestos son preferentemente aquellos de fórmula





en la que

x se refiere a un número entero positivo de al menos 1, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferente de 1 a 2 y, de forma muy particularmente preferente, con exactitud 1,

RG a un grupo reactivo frente a grupos carboxi,

5 R<sup>1</sup> a un resto orgánico de valencia (x+1) que presenta de 1 a 20 átomos de carbono y

Acr a un grupo polimerizable por radicales.

A este respecto, R<sup>1</sup> puede representar, preferentemente, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquileo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)-

10 -(CO)O-.

En la misma significan cicloalquileo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>, por ejemplo, ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno, ciclododecileno, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-toluileno, 1,8-, 1,5- o 2,6-naftileno y alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>, alquileo lineal o ramificado, por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,2-o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno o 1,2-dimetil-1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno o 1,10-decileno.

15 La cantidad de átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino en el alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> no está limitada. Por norma general, no asciende a más de 5 en el resto, preferentemente a no más de 4 y, de forma muy particularmente preferente, a no más de 3.

Además, entre dos heteroátomos, por norma general, se encuentra al menos un átomo de carbono, preferentemente al menos dos.

20 Los grupos imino sustituidos y no sustituidos pueden ser, por ejemplo, imino, metilimino, *iso*-propilimino, *n*-butilimino o *terc*-butilimino.

Son ejemplos de tales alquileos C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> interrumpidos 1-oxa-1,3-propileno, 1,4-dioxa-1,6-hexileno, 1,4,7-trioxa-1,9-nonileno, 1-oxa-1,4-butileno, 1,5-dioxa-1,8-octileno, 1-oxa-1,5-pentileno, 1-oxa-1,7-heptileno, 1,6-dioxa-1,10-decileno, 1-oxa-3-metil-1,3-propileno, 1-oxa-3-metil-1,4-butileno, 1-oxa-3,3-dimetil-1,4-butileno, 1-oxa-3,3-dimetil-1,5-pentileno, 1,4-dioxa-3,6-dimetil-1,6-hexileno, 1-oxa-2-metil-1,3-propileno, 1,4-dioxa-2,5-dimetil-1,6-hexileno, 1-oxa-1,5-pent-3-enileno, 1-oxa-1,5-pent-3-inileno, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 1,4-diaza-1,4-butileno, 1-aza-1,3-propileno, 1,4,7-triaza-1,7-heptileno, 1,4-diaza-1,6-hexileno, 1,4-diaza-7-oxa-1,7-heptileno, 4,7-diaza-1-oxa-1,7-heptileno, 4-aza-1-oxa-1,6-hexileno, 1-aza-4-oxa-1,4-butileno, 1-aza-1,3-propileno, 4-aza-1-oxa-1,4-butileno, 4-aza-1,7-dioxa-1,7-heptileno, 4-aza-1-oxa-4-metil-1,6-hexileno, 4-aza-1,7-dioxa-4-metil-1,7-heptileno, 4-aza-1,7-dioxa-4-(2'-hidroxietil)-1,7-heptileno, 4-aza-1-oxa-(2'-hidroxietil)-1,6-hexileno o 1,4-piperazinileno.

25

30

A este respecto, R<sup>1</sup> se refiere preferentemente a metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno o 1,10-decileno.

35 Son ejemplos de grupos polimerizables por radicales Acr grupos alilo, metalilo, éter de vinilo, acrilo, metacrilo, metacrilo así como 2-fenil-eten-1-ilo (estireno), preferentemente grupos (met)acrilato y, de forma particularmente preferente, grupos acrilato.

Son ejemplos de grupos reactivos frente a grupos carboxi RG grupos amino primarios, grupos amino secundarios, aziridinas, compuestos de azetidinio y preferentemente grupos epoxi.

40 Preferentemente, en el caso de estos compuestos se trata de los productos de conversión formales de epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) con un compuesto que contiene exactamente un grupo polimerizable por radicales y al menos una, preferentemente de una a tres, de forma particularmente preferente de una a dos y, de forma muy particularmente preferente, con exactitud una función ácido.

Tales compuestos que contienen exactamente un grupo polimerizable por radicales y al menos un función ácido son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de 2- o 3-sulfopropilo, metacrilato de 2- o 3-sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenosulfónico, ácido cinámico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, así como sus amidas, ésteres de hidroxialquilo y ésteres y amidas que contienen grupos amino o grupos amonio y en ácidos múltiples los compuestos parcialmente esterificados que presentan todavía al menos un grupo carboxi.

50

Se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido vinilsulfónico y ácido

cinámico, se prefieren en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido málico y ácido fumárico, se prefieren muy en particular ácido acrílico y ácido metacrílico, en particular ácido acrílico.

5 Los ejemplos de compuestos que presentan al menos un y exactamente un grupo polimerizable por radicales son éter de alilglicidilo, éter de vinilglicidilo, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, se prefieren acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

La conversión del grupo carboxi del poliéster hiperramificado con el compuesto que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales se realiza, por ejemplo, en las siguientes condiciones de reacción:

10 la estequiometría de la reacción es, por ejemplo, de 0,75 a 1,25, preferentemente de 0,8 a 1,2, de forma particularmente preferente de 0,9 a 1,1 y, de forma muy particularmente preferente, de 0,95 a 1,05 moles de grupos reactivos frente a grupos carboxi por mol de grupos carboxi en el poliéster hiperramificado (por ejemplo, determinable a través de su índice de acidez).

15 Para la reacción se pueden disolver ambos componentes o, preferentemente, el poliéster hiperramificado opcionalmente en un disolvente. A este respecto se puede tratar de los mismos disolventes que se han descrito anteriormente para la reacción de esterificación de los ácidos oligohidroxicarboxílicos. Sin embargo, aquí se prefiere igualmente alcoholes y disolventes que contienen grupos carbonilo.

El disolvente empleado debe presentar una solubilidad suficiente para los componentes de reacción. Para esto se prefieren, por ejemplo, aquellos disolventes que sean suficientemente polares y que presenten una constante de dielectricidad relativa de 5 a 80, preferentemente de 7 a 50 y, de forma particularmente preferente, de 7,4 a 40.

20 Se prefieren disolventes apróticos polares, son particularmente preferentes dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo y dimetilsulfóxido.

La mayoría de las veces se dispone el poliéster hiperramificado, disuelto en un disolvente, y el compuesto que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales se añade por porciones.

25 La temperatura de reacción puede ser de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 100 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 90 °C.

30 La duración de la reacción depende de la temperatura seleccionada. Por norma general, son suficientes 24 horas, preferentemente menos de 18 y, de forma particularmente preferente, menos de 14 horas. Sin embargo, por norma general se requiere al menos una hora, preferentemente al menos 2 horas, de forma particularmente preferente al menos 4 horas, de forma muy particularmente preferente al menos 6 horas y especialmente al menos 10 horas.

Para acelerar la reacción puede ser ventajoso añadir al menos un catalizador. Son ejemplos de esto aminas, se prefieren aminas terciarias. Se prefiere en particular tributilamina.

35 También es objeto de la presente invención el uso de los poliésteres altamente funcionales, altamente ramificados, hiperramificados de acuerdo con la invención que llevan un grupo polimerizable como monómero o comonómero en la polimerización por radicales. Los polímeros o copolímeros obtenidos a partir de una (co)polimerización de este tipo son adecuados, por ejemplo, en sistemas de laca, en particular en los denominados sistema de laca de doble curación en los que se realiza el curado a través de distintos mecanismos de curado, aquí por tanto por ejemplo mediante curado por radicales del grupo polimerizable por radicales y mediante reacción de los grupos hidroxí con poliiisocianatos.

#### 40 **Ejemplos**

Ejemplo 1 conversión de ácido dimetilolbutílico en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

45 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 250 g de ácido dimetilolbutílico (DMBA) con 1,4 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 83 °C) y se separó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 19 h de tiempo de reacción se retiraron en total 24,6 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 83 %. El producto polimérico se deposita en el transcurso de la reacción en forma de un sólido blanco en la pared del matraz. A continuación se retira el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

50 El peso molar medio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA (poli(metacrilato de metilo)) en 1.100 g/mol, el peso molar promedio en peso  $M_w$  en 2.200 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 43 mg KOH/g de polímero.

## Ejemplo 1 a

5 En el marco de un ejemplo de ensayo análogo al Ejemplo 1 se eliminaron en total 20,5 g de agua, lo que se corresponde con una menor conversión de aproximadamente el 67 %. En este caso se depositó el producto polimérico asimismo en el transcurso de la reacción en forma de sólido blanco en la pared del matraz. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 1.100 g/mol, el peso molar promedio en peso  $M_w$  en 1.700 g/mol.

10 Ejemplo 2 (comparación con el Ejemplo 1): conversión de ácido dimetilolbutírico en diclorometano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

15 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 250 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) con 1,4 l de diclorometano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 40 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. En este caso se muestra que la velocidad de reacción a 40 °C es demasiado baja para que se pueda retirar de la preparación de reacción de forma significativa el agua.

Ejemplo 3 (comparación con el Ejemplo 1): conversión de ácido dimetilolbutírico en 1,1,2-tetraclorometano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

20 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 100 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) con 1,4 l de 1,1,2-tetracloroetano y se añadieron 2,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 147 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 12 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 26,3 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 88 %. A continuación se eliminó el disolvente 1,1,2-tetracloroetano mediante destilación. El producto contiene partes claras de componentes con más de un grupo COOH por molécula.

Ejemplo 4 (comparación con el Ejemplo 1): conversión de ácido dimetilolbutírico en acetona, catalizada con butilato de titanio (IV)

30 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con aplicador de destilación compuesto de refrigerador descendente y un matraz de disposición, termómetro interno y agitador, se mezclaron 151 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) con 0,2 g de butilato de titanio (IV) como catalizador, se disolvieron en acetona sin agua y se calentaron lentamente. A este respecto se eliminó mediante destilación acetona de forma continua de la mezcla de reacción, que sirve de arrastrador para el producto secundario de condensación agua. Para compensar la pérdida de disolvente que aparece en este caso se añadió, en paralelo a esto, constantemente nueva acetona sin agua en una cantidad correspondiente a la mezcla. El avance de la reacción se siguió mediante determinación del contenido de agua en los destilados de acetona individuales mediante valoración de Karl-Fischer. Después de aproximadamente 72 horas de tiempo de reacción se retiraron en total aproximadamente 15,6 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 85 %. El producto contiene sobre todo componentes con unidades de diol protegidas con acetónido que, en otra etapa de reacción, todavía se tienen que volver a escindir, lo que significaría una complejidad adicional innecesaria.

40 Ejemplo 5 (comparación con el Ejemplo 1): conversión de ácido dimetilolbutírico sin disolvente, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

45 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con aplicador de destilación compuesto de una corta columna Vigreux, un refrigerador descendente y un matraz de disposición, termómetro interno y agitador se mezclaron 100 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) con 2,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador y se calentaron lentamente. A este respecto se calentó la mezcla de reacción hasta 220 °C y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del aparato de destilación. Después de aproximadamente 3 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 10,1 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 82 %. El producto contiene partes claras de componentes con más de un grupo COOH por molécula.

50 Ejemplo 6 (comparación con el Ejemplo 1): conversión de ácido dimetilolbutírico sin disolvente, catalizada con butilato de titanio (IV)

55 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con aplicador de destilación compuesto de una corta columna Vigreux, un refrigerador descendente y un matraz de disposición, termómetro interno y agitador se mezclaron 100 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) con 2,0 g de butilato de titanio (IV) como catalizador y se calentaron lentamente. A este respecto se calentó la mezcla de reacción hasta a 220 °C y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del aparato de destilación. Después de 1,5 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 10,2 g de agua, lo

que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 83 %. El producto contiene partes claras de componentes con más de un grupo COOH por molécula.

Ejemplo 7: conversión de ácido dimetilolbutírico y ácido dimetilolpropiónico en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

- 5 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 132 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) y 118 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 84 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 20 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 27,5 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 90 %. El producto polimérico se depositó en el transcurso de la reacción en forma de sólido blanco en la pared del matraz. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

- 15 El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 2.200 g/mol, el peso molar promedio en peso  $M_w$  en 4.200 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 24 mg KOH/g de polímero.

Ejemplo 8: conversión de ácido dimetilolpropiónico en 1,2-dicloroetano, catalizado con ácido *para*-toluenosulfónico

- 20 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 250 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 84 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 36 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 32,0 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 96 %. El producto polimérico se depositó en el transcurso de la reacción en forma de sólido blanco en la pared del matraz. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

- 25 El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 5.400 g/mol, el peso molar promedio en peso  $M_w$  en 15.400 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 10 mg KOH/g de polímero.

Ejemplo 9: conversión de ácido dimetilolbutírico y ácido isononanoico en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

- 30 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 236 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) y 24,5 g de ácido isononanoico con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 85 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 48 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 18,4 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 60 %. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

Ejemplo 10: conversión de ácido dimetilolbutírico y ácido isononanoico en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

- 40 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 236 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) y 49,0 g de ácido isononanoico con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 84 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 24 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 21,0 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 63 %. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

Ejemplo 11: conversión de ácido dimetilolbutírico y  $\gamma$ -butirolactona en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

- 50 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 236 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) y 13,5 g de  $\gamma$ -butirolactona con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 84 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 48 h de tiempo de reacción se eliminaron en total 17,5 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 63 %. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

Ejemplo 12: conversión de ácido dimetilolbutírico y ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]acético en 1,2-dicloroetano, catalizada con ácido *para*-toluenosulfónico

5 En un matraz de tres bocas de 4 l, equipado con separador de agua, termómetro interno y agitador se mezclaron 756 g de ácido dimetilolbutírico (DMBA) y 198 g de ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]acético con 2,0 l de 1,2-dicloroetano y se añadieron 5,0 g de ácido *para*-toluenosulfónico como catalizador. A continuación se calentó la mezcla de reacción a reflujo (aproximadamente 84 °C) y se eliminó el agua producida durante la esterificación a través del separador de agua. Después de 25 h de tiempo de reacción se retiraron en total 93,5 g de agua, lo que se corresponde con una conversión de aproximadamente el 87 %. A continuación se eliminó el disolvente 1,2-dicloroetano mediante filtración o destilación.

10 Ejemplo 13: conversión del poliéster del Ejemplo 1 con metacrilato de glicidilo

320 g de una solución del poliéster del Ejemplo 1 en dimetilformamida (DMF) (16 % en peso) se secaron con 50 g de tamiz molecular y a continuación se pusieron en un matraz de tres bocas de 1 l, equipado con agitador, termómetro interno y refrigerador por reflujo. Después se añadieron, de forma correspondiente al número de los grupos de ácido en el poliéster, 14,8 g de metacrilato de glicidilo (1 equivalente en relación con el número de los grupos COOH), el catalizador tributilamina (0,97 g) así como los estabilizantes monometiléter de hidroquinona (MEHQ, 0,03 g) y 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (DBPC, 0,03 g). La mezcla se agitó durante 12 h a 80 °C. Después de esto se eliminó el disolvente en el rotavapor.

15

El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado que contiene un grupo polimerizable se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 1.100 g/mol, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  en 5.000 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 0,1 mg KOH/g de polímero.

20

Ejemplo 14: conversión del poliéster del Ejemplo 7 con metacrilato de glicidilo

325 g de una solución del poliéster del Ejemplo 7 en dimetilformamida (DMF) (10 % en peso) se secaron con 80 g de tamiz molecular y a continuación se pusieron en un matraz de tres bocas de 1 l, equipado con agitador, termómetro interno y refrigerador de reflujo. Después se añadieron, de forma correspondiente al número de los grupos de ácido en el poliéster, 2,2 g de metacrilato de glicidilo (1,1 equivalentes en relación con el número de los grupos COOH), el catalizador tributilamina (0,52 g) así como los estabilizantes monometiléter de hidroquinona (MEHQ, 0,02 g) y 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (DBPC, 0,02 g). La mezcla se agitó durante 16 h a 80 °C. Después de esto se eliminó el disolvente en el rotavapor.

25

El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 2.300 g/mol, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  en 4.600 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 0,1 mg KOH/g de polímero.

30

Ejemplo 15: conversión del poliéster del Ejemplo 8 con metacrilato de glicidilo

113 g de una solución del poliéster del Ejemplo 8 en dimetilformamida (DMF) (10 % en peso) se secaron con 30 g de tamiz molecular y a continuación se pusieron en un matraz de tres bocas de 1 l, equipado con agitador, termómetro interno y refrigerador por reflujo. Después se añadieron, de forma correspondiente al número de los grupos de ácido en el poliéster, 0,32 g de metacrilato de glicidilo (1,1 equivalentes en relación con el número de los grupos COOH), el catalizador tributilamina (0,17 g) así como los estabilizantes monometiléter de hidroquinona (MEHQ, 0,01 g) y 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (DBPC, 0,01 g). La mezcla se agitó durante 16 h a 80 °C. Después de esto se eliminó el disolvente en el rotavapor.

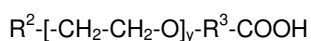
35

40

El peso molar promedio en número  $M_n$  del poliéster representado se determinó mediante GPC (eluyente: hexafluoroisopropanol [HFIP], calibración: PMMA) en 5.000 g/mol, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  en 17.700 g/mol. El índice de acidez se determinó según DIN 53240, parte 2, en 0,0 mg KOH/g de polímero.

## REIVINDICACIONES

1. Poliésteres hiperramificados con un peso molecular promedio en peso Mw de entre 500 y 300.000 g/mol, obtenibles mediante conversión de al menos un ácido oligohidroxicarboxílico en presencia de al menos un catalizador y en presencia de al menos un disolvente inerte en las condiciones de reacción, **caracterizados por que** se ajusta la temperatura durante la reacción a no más de 120 °C, la funcionalidad media de funciones carboxi por molécula asciende a más de 0,8 y a menos de 1,05 y la funcionalidad media de grupos éter -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>- asciende a menos de 0,20 y el catalizador está seleccionado del grupo compuesto de ácidos, quelatos de metal, alcoholatos de metal, alcanosatos de metal y compuestos organometálicos.
2. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** adicionalmente la funcionalidad media en lactonas asciende a menos de 0,10.
3. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** en el caso del ácido oligohidroxicarboxílico se trata de un ácido dihidroxialcanocarboxílico.
4. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** en el caso del ácido oligohidroxicarboxílico se trata de un ácido 2,2-bis(hidroximetil)alcanocarboxílico.
5. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** se lleva a cabo la conversión en ausencia de ésteres del ácido oligohidroxicarboxílico diferentes de aquellos ésteres del ácido oligohidroxicarboxílico consigo mismo.
6. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** se lleva a cabo la conversión en ausencia de ácidos 1,3-dioxan-5-carboxílicos sustituidos con 5-alquilo.
7. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** se lleva a cabo la conversión en ausencia de compuestos que contienen exclusivamente grupos hidroxilo.
8. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** en el caso del ácido oligohidroxicarboxílico se trata de ácido dimetilolpropiónico.
9. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** en el caso del ácido oligohidroxicarboxílico se trata de ácido dimetilolbutírico.
10. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados por que** el ácido oligohidroxicarboxílico está seleccionado del grupo compuesto por ácido 3,5-dihidroxi benzoico y ácido 4,4-bis(4-hidroxifenil)valérico.
11. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** el disolvente presenta un punto de ebullición a presión normal de no más de 150 °C.
12. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** el disolvente presenta una constante de dielectricidad relativa de 5 a 80.
13. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** en el caso del catalizador se trata de un ácido con un valor de pKs menor de 4,75.
14. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizados por que** en el caso del catalizador se trata de un compuesto organometálico.
15. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** la conversión se realiza en presencia de ácidos monofuncionales o sus derivados.
16. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizados por que** después de la terminación de la conversión del ácido oligohidroxicarboxílico se realiza una conversión con ácidos monofuncionales.
17. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizados por que** en el caso del ácido monofuncional se trata de un ácido carboxílico o un ácido sulfónico.
18. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizados por que** en el caso del ácido monofuncional se trata de un ácido alquil- o alquenilcarboxílico, cuyo resto alquilo o alquenilo presenta hasta 20 átomos de carbono.
19. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizados por que** el ácido monofuncional presenta la fórmula



en la que

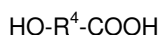
$R^2$  es un grupo alquilo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono,

y es igual a 0 o un número entero positivo de 1 a 20 y

$R^3$  es un grupo alquileno que presenta de 1 a 8 átomos de carbono.

- 5 20. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados por que** la conversión se realiza en presencia de ácidos monohidroxicarboxílicos o sus derivados.

21. Poliésteres hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizados por que** el ácido monohidroxicarboxílico es uno de fórmula



10 en la que

$R^4$  es un grupo alquileno que presenta de 1 a 8, preferentemente de 1 a 4, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de forma muy particularmente preferente un átomo de carbono.

- 15 22. Poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales, **caracterizados por que** se hacen reaccionar poliésteres hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores con al menos un compuesto que lleva al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales.

23. Poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizados por que** el grupo polimerizable por radicales está seleccionado del grupo compuesto de grupos alilo, metalilo, éter de vinilo, acrilo, metacrilo y 2-fenil-eten-1-ilo (estireno).

- 20 24. Poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizados por que** en el caso del compuesto que lleva al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales se trata del producto de conversión formal de epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxi-propano) con un compuesto que contiene exactamente un grupo polimerizable por radicales y al menos una función ácido.

- 25 25. Poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizados por que** en el caso del compuesto que contiene exactamente un grupo polimerizable por radicales y al menos una función ácido se trata de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de 2- o 3-sulfopropilo, metacrilato de 2- o 3-sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacril-oxipropilsulfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenosulfónico, ácido cinámico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, así como sus amidas, ésteres de hidroxialquilo y ésteres y amidas que contienen grupos amino o grupos amonio y en ácidos múltiples los compuestos parcialmente esterificados que presentan todavía al menos un grupo carboxi.

- 35 26. Poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizados por que** en el caso del compuesto que lleva al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales, se trata de éter de alilglicidilo, éter de vinilglicidilo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

- 40 27. Procedimiento para la preparación de poliésteres hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con una de las reivindicaciones 22 a 26, **caracterizado por que** se hace reaccionar al menos un poliéster hiperramificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 con al menos un compuesto que lleva al menos un grupo reactivo frente a grupos carboxi y exactamente un grupo polimerizable por radicales.

28. Uso de poliésteres altamente funcionales, altamente ramificados, hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con una de las reivindicaciones 22 a 26 como monómero o comonómero en la polimerización por radicales.

- 45 29. Uso de polímeros o copolímeros obtenidos a partir de una (co)polimerización, que contienen poliésteres altamente funcionales, altamente ramificados, hiperramificados polimerizables por radicales de acuerdo con una de las reivindicaciones 22 a 26 como monómero o comonómero en forma introducida mediante polimerización, en sistemas de laca.