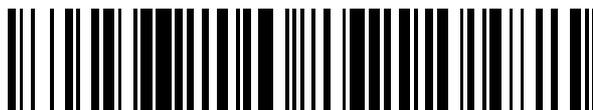


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 036**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

C09D 135/06 (2006.01)

C09D 11/102 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2008 E 14167544 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2778192**

54 Título: **Dispersiones basadas en agua de polímeros altamente ramificados**

30 Prioridad:

30.07.2007 US 952689 P

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

02.03.2016

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

ANDERSON, JEFFREY LUKE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 036 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

Dispersiones basadas en agua de polímeros altamente ramificados

Campo

5 La tecnología se refiere en general a dispersiones basadas en agua de polímeros, altamente ramificados y a procedimientos de fabricación de las dispersiones.

Antecedentes

10 Los polímeros altamente ramificados, de alto peso molecular, incluyendo microgeles, son útiles para muchas aplicaciones de revestimiento. Dichos polímeros pueden fabricarse haciendo reaccionar una resina acrílica con funcionalidad ácido con un compuesto de diepoxi, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N.º: 6.034.157. Sin embargo, muchos polímeros ramificados se polimerizan y se dispersan en disolventes orgánicos y como tales, no son adecuados para aplicaciones de revestimiento de compuestos orgánicos de baja volatilidad. Además, bien basados en agua o bien basados en disolvente, los índices de acidez de estos polímeros pueden limitar el contenido de sólidos de composiciones de revestimiento fabricadas a partir de los mismos.

Sumario

15 La presente invención se refiere en general a una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 6.

20 Se divulga un procedimiento para formar un polímero altamente ramificado, comprendiendo el procedimiento las etapas de: hacer reaccionar una resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido dispersada en agua con una resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos epoxi para producir un primer polímero altamente ramificado; y subsiguientemente, hacer reaccionar el primer polímero altamente ramificado con una resina o compuesto con funcionalidad monoepoxi para formar una dispersión acuosa de un segundo polímero altamente ramificado y funcionalizado adicionalmente.

25 Las dispersiones acuosas de los segundos polímeros altamente ramificados son muy adecuadas para su uso en una diversidad de aplicaciones de revestimiento, incluidas tintas, revestimientos epoxi de 2 componentes, revestimientos curables por radiación ultravioleta (UV) y revestimientos que se secan al aire. Las dispersiones acuosas también son útiles como aglutinantes para tintas de impresión y barnices de sobreimpresión usados en aplicaciones de artes gráficas.

Descripción detallada

30 La presente invención proporciona dispersiones acuosas de polímeros, altamente ramificados para aplicaciones de revestimiento como se definen en las reivindicaciones 1 y 6. Los polímeros pueden tener pesos moleculares altos y de forma deseable toman la forma de microgeles. Los polímeros y dispersiones pueden formularse con funcionalidades, viscosidades y contenidos de sólidos que los hagan muy adecuados para su uso en una diversidad de revestimientos, incluidos, pero sin limitación, revestimientos epoxi de 2 componentes, revestimientos curables por radiación UV o por peroxi y revestimientos que se secan al aire. Los polímeros y dispersiones también son adecuados para su uso como aglutinantes para tintas de impresión y barnices de sobreimpresión usados en aplicaciones de artes gráficas.

35 Un procedimiento básico de formación de los polímeros incluye las etapas de hacer reaccionar una resina acrílica con funcionalidad ácido dispersada en agua con una resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos con funcionalidad epoxi para producir un primer polímero altamente ramificado. El medio de dispersión acuoso está de forma deseable exento de, o sustancialmente exento de, disolventes orgánicos. La resina acrílica tiene un índice de acidez relativamente alto, lo que posibilita lograr una buena dispersión para la formación del primer polímero altamente ramificado. La reacción con la resina con funcionalidad poliepoxi aumenta la ramificación y el peso molecular del polímero, dando como resultado en algunos casos la formación de un microgel. Esta etapa de reacción ajusta la viscosidad del polímero y en el caso de microgeles, ajusta el tamaño de partícula. Este primer polímero se hace reaccionar subsiguientemente con una resina o compuesto con funcionalidad monoepoxi para formar una dispersión acuosa de un segundo polímero altamente ramificado o microgel. Esta segunda reacción consume adicionalmente algunas de las funcionalidades ácido del primer polímero, reduciendo el índice de acidez y posibilitando lograr una dispersión de sólidos superior de lo que sería posible de otro modo. Además, la segunda reacción funcionaliza adicionalmente el polímero. Los polímeros resultantes tienen una buena resistencia al agua y una buena rigidez, forman películas con un contenido bajo de COV y tienen un potencial de brillo elevado.

50 El término microgel, tal como se usa en el presente documento, se refiere a dispersiones de partículas poliméricas que están reticuladas internamente sin cantidad significativa alguna de reticulación en la fase continua tal como para proporcionar dispersiones con una viscosidad inferior y un contenido en sólidos superior. Estos microgeles forman una red continua después de la formación de la película.

Es importante que las reacciones tengan lugar en el orden descrito anteriormente porque si la resina con funcionalidad ácido se hace reaccionar en primer lugar con la resina o compuesto con funcionalidad monoepoxi la disminución del índice de acidez resultante y el aumento simultáneo del pH da como resultado un aumento drástico de la viscosidad debido a que el polímero se desenreda. Este aumento de la viscosidad puede hacer a dichas dispersiones inadecuadas para aplicaciones de revestimiento. Por el contrario, hacer reaccionar la resina con funcionalidad ácido con la resina con funcionalidad poliepoxi en primer lugar, produce un polímero altamente ramificado que no se desenreda y por lo tanto, no produce un aumento sustancial de la viscosidad después de la reacción subsiguiente con la resina o el compuesto con funcionalidad monoepoxi. Esto se ilustra en el ejemplo 1, más adelante.

La resina acrílica con funcionalidad ácido dispersable en agua usada en la presente invención es de forma deseable una resina con funcionalidad de ácido carboxílico polimerizada a partir de uno o más monómeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros adicionales pueden incluir acrilatos o metacrilatos no funcionales, compuestos estirénicos no funcionales, o una combinación de los mismos. También pueden polimerizarse en las resinas acrílicas monómeros con funcionalidad hidroxilo, así como otros monómeros funcionales tales como diacetona-acrilamida (DAAM) y metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA). La inclusión de funcionalidades hidroxilo en la resina acrílica es deseable si los polímeros se usan como revestimientos de 2 componentes. La DAAM y el AAEMA proporcionan dispersiones que pueden reticularse en condiciones ambientales.

Las resinas acrílicas con funcionalidad ácido tienen típicamente pesos moleculares relativamente bajos, índices de acidez relativamente altos y un intervalo de posibles índices de hidroxilo. Por ejemplo, las resinas acrílicas pueden tener pesos moleculares promedio en número (M_n) de aproximadamente 1.000 a 10.000, índices de acidez de 25 a 300 y/o índices de hidroxilo (es decir, pesos equivalentes de hidroxilo) de aproximadamente 1 a 250. No obstante, las resinas acrílicas con funcionalidad ácido que tienen propiedades fuera de estos intervalos también pueden usarse, siempre que sean dispersables en agua y sean capaces de reaccionar con resinas epoxi para formar polímeros ramificados.

Las resinas con funcionalidad ácido pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos. Por ejemplo, las resinas pueden ser resinas en emulsión formadas en presencia de agentes de transferencia de cadena, o pueden fabricarse usando un procedimiento de polimerización a alta temperatura en continuo. Procedimientos adecuados para formar resinas con funcionalidad ácido se describen en las patentes de Estados Unidos N.º: 4.414.370, 4.529.787, 4.546.160, 6.552.144, 6.194.510 y 6.034.157.

Los ejemplos de monómeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo que pueden polimerizarse para proporcionar las resinas con funcionalidad ácido incluyen tanto acrilatos como metacrilatos. Los ejemplos de estos monómeros incluyen, pero sin limitación, los que contienen uno o más grupos hidroxilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2,3-hidroxipropilo, metacrilato de 2,3-hidroxipropilo, acrilato de 2,4-hidroxibutilo y metacrilatos de 2,4-hidroxibutilo o una mezcla de dichos acrilatos o metacrilatos.

Los ejemplos de monómeros de acrilato y metacrilato no funcionales que pueden polimerizarse para proporcionar las resinas con funcionalidad ácido incluyen, pero sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de metilciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de i-amilo, metacrilato de s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinnamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo o metacrilato de isobornilo. Los monómeros de acrilato no funcionales y de metacrilato no funcionales preferidos son acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de iso-butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y combinaciones de los mismos. También pueden usarse mezclas de dos o más cualesquiera de los monómeros de acrilato y de metacrilato anteriores.

El producto polimérico de la presente invención también puede incluir opcionalmente uno o más monómeros estirénicos no funcionales. Los monómeros estirénicos para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, o-cloroestireno y mezclas de estas especies. Los monómeros estirénicos preferentes para su uso en el procedimiento incluyen estireno y α -metilestireno. En los procedimientos presentes, las resinas con funcionalidad poliepoxi tienen dos o más funcionalidades epoxi pueden ser resinas diepoxi o resinas con funcionalidad poliepoxi. La patente de Estados Unidos N.º: 6.194.510 describe polímeros de condensación con funcionalidad epoxi que pueden usarse como resinas con funcionalidad poliepoxi de la presente invención. Las resinas con funcionalidad poliepoxi pueden tener índices de epoxi (es decir, pesos equivalentes de epoxi) de aproximadamente 100 a 1000 (por ejemplo, de aproximadamente 100 a 500 o de aproximadamente 100 a 350), aunque también pueden usarse resinas que tienen propiedades fuera de estos intervalos. En algunas realizaciones, las resinas con funcionalidad poliepoxi comprenden resinas de diglicidiléter. Por ejemplo, las resinas con funcionalidad poliepoxi pueden comprender ciclohexanodimetanol-diglicidiléter, poli(óxido de propileno)-diglicidiléter o bisfenol A-diglicidiléter.

Las resinas con funcionalidad poliepoxi pueden hacerse reaccionar con las resinas con funcionalidad ácido usando procedimientos conocidos, incluidos los descritos en las patentes de Estados Unidos N.º: 6.194.510 y 6.034.157. Estos procedimientos incluyen típicamente las etapas de cargar una dispersión acuosa de la resina con funcionalidad ácido en una cámara de reacción, añadir la resina con funcionalidad poliepoxi a la cámara y permitir que los reactantes interactúen a una temperatura y durante un tiempo suficientes para formar polímeros altamente ramificados o microgeles. Dichos procedimientos se ejemplifican y se describen con mayor detalle en la sección de ejemplos más adelante. La relación molar de la resina con funcionalidad ácido con respecto a la resina con funcionalidad poliepoxi en la reacción puede variar ampliamente dependiendo de las propiedades finales deseadas de los polímeros.

- 5
- 10 Naturalmente, el polímero altamente ramificado que es el producto de reacción de la resina con funcionalidad ácido y la resina con funcionalidad poliepoxi tendrá un peso molecular más alto, un índice de acidez más bajo y un índice de hidroxilo más alto que la resina con funcionalidad ácido a partir de la que está fabricado. Por ejemplo, el polímero puede tener un M_n de aproximadamente 2200 hasta el punto de gelificación y más allá y un índice de acidez de aproximadamente 20 a 275. En función de si la resina acrílica con funcionalidad ácido tiene funcionalidades hidroxilo, el polímero altamente ramificado resultante puede tener un índice de hidroxilo de 10 a 260. No obstante, también puede producirse un polímero altamente ramificado que tenga propiedades fuera de estos intervalos.
- 15

Las resinas o el compuesto con funcionalidad monoepoxi con el que reaccionan los polímeros altamente ramificados para formar el producto final puede ser monofuncional, siendo el grupo epoxi la única funcionalidad de la resina o el compuesto, o puede ser multifuncional, incluyendo la resina o el compuesto al menos un grupo funcional adicional, tal como un grupo hidroxilo. En algunas realizaciones, las resinas o los compuestos con funcionalidad monoepoxi pueden ser glicidiléteres o ésteres glicidílicos. Ejemplos específicos de resinas o compuestos con funcionalidad monoepoxi adecuados incluyen, pero sin limitación, metacrilato de glicidilo, ésteres glicidílicos del ácido neodecanoico, bisfenol A-monoglicidiléter, alil-glicidiléter y 2-etilhexil-glicidiléter. El metacrilato de glicidilo es particularmente útil en la formación de revestimientos curables por radiación UV. Compuestos con funcionalidad monoepoxi hidrófobos tales como los derivados de grupos alquilo o aralquilo poliinsaturados son particularmente útiles para la formación de revestimientos que se secan al aire. La relación molar del polímero altamente ramificado con respecto a la resina con funcionalidad monoepoxi en la reacción puede variar ampliamente dependiendo de las propiedades finales deseadas de los polímeros.

- 20
- 25
- 30 Los polímeros altamente ramificados, de alto peso molecular finales, que típicamente adoptan la forma de microgeles, tendrán pesos moleculares más altos, índices de acidez más bajos e índices de hidroxilo más altos que los polímeros altamente ramificados a partir de los que están fabricados. Por ejemplo, los polímeros pueden tener un M_n de aproximadamente 2.500 hasta el punto de gelificación y más allá y un índice de acidez de aproximadamente 15 a 250 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 10 a 260. No obstante, también pueden producirse productos finales que tengan propiedades fuera de estos intervalos. Las dispersiones acuosas del polímero son muy adecuadas para su uso en una diversidad de aplicaciones de revestimiento. Debido a que los polímeros se dispersan en agua, la viscosidad permanece lo suficientemente baja para que no se requiera un contenido alto de COV. Además, el índice de acidez reducido del producto final posibilita formular revestimientos con contenidos en sólidos más elevados que los que podrían formularse con polímeros comparables fabricados mediante la reacción de una resina acrílica con funcionalidad ácido con una resina epoxi con una funcionalidad epoxi que tenga 2 o más grupos funcionales, pero omitiendo la reacción final con una resina o un compuesto con funcionalidad monoepoxi. Por ejemplo, en algunas realizaciones pueden producirse dispersiones acuosas de los polímeros altamente ramificados, de peso molecular alto que tienen un contenido en sólidos de al menos el 35 por ciento en peso (% en peso). Esto incluye dispersiones que tienen un contenido en sólidos de al menos aproximadamente el 38 % en peso y también incluye dispersiones que tienen un contenido en sólidos de al menos aproximadamente el 40 % en peso.
- 35
- 40
- 45 Como tales, los microgeles de la presente invención proporcionan revestimientos con un contenido en sólidos alto y un contenido en COV bajo superiores con respecto a otros microgeles conocidos.

Las abreviaturas que se usan en el presente documento son:

AA es una abreviatura de ácido acrílico;

AAEMA es una abreviatura de metacrilatos de acetoacetoxi-etilo;

- 50 AGE es una abreviatura de alilglicidiléter;

ARx es una abreviatura de resina con funcionalidad ácido, en la que x es un número secuencial para designar las diversas resinas con funcionalidad ácido preparadas o usadas;

IA es una abreviatura de índice de acidez;

BA es una abreviatura de acrilato de butilo;

- 55 BCM es una abreviatura de mil millones de micrómetros cúbicos por 6,45 centímetros cuadrados de analog;

blist es una abreviatura de blísteres;

- rt es una abreviatura de rotura (ligera rotura a través);
- CHDMDG es una abreviatura de ciclohexildimetanol-diglicidiléter;
- CTA es una abreviatura de agente de transferencia de cadena;
- CTER es una abreviatura de una resina en emulsión de transferencia de cadena;
- 5 DAAM es una abreviatura de diacetona-acrilamida;
- DER es una abreviatura de resina con funcionalidad diepoxi;
- DN es una abreviatura de grado de neutralización;
- DIW es una abreviatura de agua desionizada;
- EHA es una abreviatura de acrilato de 2-etilhexilo;
- 10 HBNP es una abreviatura de nanopartículas hiperramificadas;
- HDI es una abreviatura de diisocianato de 1,6-hexametileno;
- HDPE es una abreviatura de polietileno de alta densidad;
- HEMA es una abreviatura de metacrilato de 2-hidroxietilo;
- IPDI es una abreviatura de diisocianato de isoforona;
- 15 LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad;
- MAA es una abreviatura de ácido metacrílico;
- MEK es una abreviatura de metiletilcetona;
- MER es una abreviatura de resina con funcionalidad monoepoxi;
- MMA es una abreviatura de metacrilato de metilo;
- 20 M_n se refiere al peso molecular promedio en número;
- NE es una abreviatura de sin efecto;
- OH# es una abreviatura de índice de hidroxilo;
- OPP es una abreviatura de polipropileno orientado;
- an es una abreviatura de anillo;
- 25 Ig es una abreviatura de ligero/a;
- Ig mn es una abreviatura de ligera mancha;
- STY es una abreviatura de estireno;
- T_g es una abreviatura de temperatura de transición vítrea;
- at es una abreviatura de a través;
- 30 UV es una abreviatura de ultravioleta; y
- COV es una abreviatura de compuesto orgánico volátil;

Tal como se usa en el presente documento, "aproximadamente" se entenderá por los expertos en la técnica y variará en alguna medida dependiendo del contexto en el que se use. Si existen usos del término que no están claros para los expertos en la técnica, dado el contexto en el que se usen, "aproximadamente" significará hasta más o menos el 10 % del término particular. Cuando "aproximadamente" se aplique a un intervalo, se aplica a la totalidad del intervalo y no solo al primer valor del intervalo. Por ejemplo, un intervalo que indica de aproximadamente X a Y debe leerse de aproximadamente X a aproximadamente Y, a menos que específicamente se indique lo contrario.

Las invenciones descritas ilustrativamente en el presente documento pueden ponerse en práctica adecuadamente en la ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, no descritas específicamente en el presente documento. Así, por ejemplo, los términos "que comprende", "que incluye", "que contiene", etc., se leerán

extensamente y sin limitación. Adicionalmente, los términos y expresiones empleados en el presente documento se han usado como términos de descripción y no de limitación y no hay ninguna intención en el uso de tales términos y expresiones de excluir cualesquiera equivalentes de las características mostradas y descritas o de partes de las mismas, pero se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del ámbito de la invención reivindicada.

5 Adicionalmente, la frase "que consisten esencialmente en" se entenderá que incluye los elementos específicamente indicados y los elementos adicionales que no afectan materialmente a las características básicas o novedosas de la invención reivindicada. La frase "que consiste en" excluye cualquier elemento no indicado específicamente.

10 Un experto en la técnica se dará cuenta fácilmente de que todos los intervalos mencionados pueden describir y necesariamente también lo hacen todos los subintervalos dentro de los mismos para todos los fines y que todos dichos subintervalos también forman parte integrante de esta invención. Puede reconocerse fácilmente que cualquier intervalo indicado lo describe de forma suficiente y posibilita que el mismo intervalo se rompa en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos, décimos, etc., iguales. Como un ejemplo no limitante, cada intervalo indicado en el presente documento puede romperse fácilmente en un tercio inferior, un tercio medio y un tercio superior, etc.

15 La invención se describirá adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes que se presentan con fines de ilustración solo y no se desea que limiten el alcance de la invención. A menos de que se indique lo contrario, todas las partes son en peso.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1: producción de dispersiones acuosas de microgeles

20 Este ejemplo ilustra la importancia de hacer reaccionar la resina con funcionalidad ácido con una resina con funcionalidad poliepoxi antes de la reacción con un compuesto con funcionalidad monoepoxi. En este estudio, una resina con funcionalidad ácido, denominada en el presente documento "ARx," en la que x es un número secuencial usado como referencia para las diversas resinas con funcionalidad ácido, la formulación de las cuales se muestra en la tabla 1, se hizo reaccionar con reactantes con funcionalidad epoxi tal como sigue: (1) AR1 se hizo reaccionar con una resina con funcionalidad monoepoxi de alilglicidiléter (AGE) solo; (2) AR1 se hizo reaccionar con una resina con funcionalidad poliepoxi de ciclohexildimetanol-diglicidiléter (CHDMDG) solo; (3) AR1 se hizo reaccionar en primer lugar con AGE, seguido por reacción del producto con CHDMDG; y (4) AR1 se hizo reaccionar en primer lugar con CHDMDA y a continuación se hizo reaccionar el producto con AGE.

30 Además del contenido monomérico de la resina acrílica con funcionalidad ácido, la tabla 1 indica su índice de acidez (IA), M_n , temperatura de transición vítrea (T_g), porcentaje de O_2 y procedimiento de producción. "SGO" se refiere al procedimiento de polimerización a alta temperatura en continuo descrito en la patente de Estados Unidos N.º: 6.552.144 y "emulsión" se refiere a un procedimiento en emulsión transferido en cadena.

TABLA 1

Resina	MMA	EHA	HEMA	BA	CTA	STY	AA	MAA	IA	M_n	T_g	% O_2	Fabricación
AR1	49	-	-	14	-	27	10	-	77	5126	78	23,5	SGO
AR2	16	-	-	22	-	44	10	8	130	5025	75	18	SGO
AR3	40	18,3	5	-	1,7	25	-	10	65	6000	45	21,8	emulsión

35 La tabla 2 muestra la relación de las reacciones para cada experimento, así como los pesos moleculares, índices de acidez (IA), contenido en sólidos, pH y viscosidad de los productos resultantes. DER es una abreviatura de resina con funcionalidad diepoxi y MER es resina con funcionalidad monoepoxi.

TABLA 2

AR	DER	MER	M_n	M_w	M_z	IA	% en peso de sólidos	pH	Viscosidad (cP)
AR1	-	-	5251	16280	29070	75	40	7,27	618
AR1	-	AGE	5410	17890	34759	39	39,7	7,89	alta
AR1	CHDMDA	-	6096	65673	252831	62	39,93	7,45	356
AR1	CHDMDA (segundo)	AGE (primero)	6125	70068	292592	45	39,75	7,86	18960
AR1	CHDMDA (primero)	AGE (segundo)	5613	90153	365359	33	40	7,96	333

Tal como se muestra en la tabla 2, cuando la resina con funcionalidad ácido se hizo reaccionar en primer lugar con una resina con funcionalidad monoepoxi, la viscosidad de la dispersión resultante aumentó drásticamente. Por el contrario, cuando la resina con funcionalidad ácido se hace reaccionar en primer lugar con una resina con funcionalidad poliepoxi y después con una resina con funcionalidad monoepoxi no se observó un aumento de la viscosidad.

Ejemplo de referencia 2: procedimiento para la formación de microgeles

Este ejemplo ilustra el procedimiento de fabricación de microgeles a partir de diversas resinas con funcionalidad ácido, resinas con funcionalidad poliepoxi y resinas con funcionalidad monoepoxi. La formulación de cada una de las resinas con funcionalidad ácido (AR1-AR3) y sus índices de acidez, M_n , T_g , porcentaje de O_2 y procedimiento de producción se muestran en la tabla 1 anterior.

En los tres primeros estudios representados aquí, los microgeles altamente ramificados se fabricaron como sigue. Una dispersión acuosa de la resina con funcionalidad ácido en agua desionizada que contenía una pequeña cantidad de NH_4OH (solución al 28 %) se cargó en una cámara de reacción y se calentó a 85 °C. En el caso del cuarto estudio, la resina (AR3) se cargó en una cámara de reacción y se calentó a 85 °C, seguido por la adición de amoníaco a 50 °C. Después se añadió a la cámara una resina con funcionalidad diepoxi y la reacción se dejó transcurrir durante 60 minutos. Después se añadió la resina con funcionalidad monoepoxi a la mezcla con una primera parte alícuota de DIW y la reacción se dejó transcurrir a 87 °C durante 180 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar después mientras se añadía una segunda parte alícuota de DIW a la mezcla.

Las resinas con funcionalidad diepoxi usadas en los estudios fueron ciclohexanodimetanol-diglicidiléter (peso equivalente de epoxi 160) (ERISYS GE-22 o Heloxy 107), poli(óxido de propileno)-diglicidiléter (peso equivalente de epoxi 312) (ERISYS GE-24) y bisfenol A-diglicidiléter (peso equivalente de epoxi 178) (Epon 825). Las resinas con funcionalidad monoepoxi fueron éster de glicidilo del ácido neodecanoico (peso equivalente de epoxi 250) (Cardura E o ERISYS GS-110), alquilo C12-C14-glicidiléteres (peso equivalente de epoxi 287) (Heloxy 8) y 2-etilhexiléter (peso equivalente de epoxi 220) (ERISYS GE-6).

La tabla 3 muestra las cantidades de resina, DIW y solución de NH_4OH en cada uno de las dispersiones acuosas de resina con funcionalidad ácido de partida para cada uno de los experimentos. La tabla 4 muestra la cantidad de dispersión de resina con funcionalidad ácido (AR), DER, MER y DIW usada en la formación de cada microgel, así como el DN, índice de acidez, T_g , OH#, contenido de sólidos en % en peso, pH y viscosidad para los microgeles y las dispersiones. Las relaciones molares para la resina con funcionalidad ácido/la resina con funcionalidad diepoxi/la resina con funcionalidad monoepoxi para cada uno de los cuatro experimentos fueron las siguientes: (1) 3/2,5/6; (2) 3/2,5/7; (3) 3/2,5/14 y (4) 3/2,5/6,7

TABLA 3

	(1)	(2)	(3)	(4)
AR	40,6	40,6	40,4	-
Agua DI	58,2	58,2	57,8	-
NH4OH (al 28 %)	1,2	1,2	1,8	-

TABLA 4

DER	MER	DIW (1)	DIW (2)	DN	IA	T_g (°C)		AR	OH#	% en peso de sólidos	pH	η (cP)
3,34	3,69	5	5,35	76	28	37	(1)	82,62	33	39,5	7,2	218
1,79	3,91	5	3,52	76	28	52	(2)	85,78	38	38,7	7,3	135
1,87	6,47	5	7,5	83	39	41	(3)	79,6	49	39,9	8,4	33
1,54	3,71	5	7,52	68	25	-	(4)	81,75	51	38,7	8,1	38

Ejemplo de referencia 3: modificación de un látex a una estructura hiperramificada.

En un matraz de fondo redondo de tres 3 bocas se cargó un látex (Muestra 100, 400 g) preparado a partir estireno al 20 %, acrilato de 2-etilhexilo al 35 %, metacrilato de butilo al 33,3 %, mercaptopropionato de isooctilo al 1,67 % y ácido metacrílico al 10 %. El látex se neutralizó usando solución de NH_4OH al 14 % (4,34 g). El látex neutralizado se calentó después a 85 °C y se añadió diepóxido (Heloxy 107, 5,45 g) en un periodo de 30 minutos. Después de la adición de diepóxido la solución se mantuvo a 85 °C durante 30 minutos seguido por la adición en un periodo de 30 minutos de epóxidos monofuncionales (Heloxy 8, 11,48 g). La temperatura se elevó después a 87 °C y se mantuvo

durante 150 minutos para producir el látex modificado. El látex modificado (Muestra 102) después se enfrió y se filtró proporcionando un material que tenía sólidos al 39,5 %, un pH de 7,95 y una viscosidad de 6 cps medida a 50 rpm con un husillo de número de referencia 2.

Ejemplo de referencia 4: Modificación de muestra de un látex a una estructura hiperramificada.

- 5 En un matraz de fondo redondo de tres 3 bocas se cargó un látex (Muestra 101, 400 g) preparado a partir del 20 % de estireno, el 35 % de acrilato de butilo, el 10 % de ácido metacrílico y el 1,93 % de mercaptopropionato de isooctilo. El látex se neutralizó usando solución al 14 % de hidróxido de amonio (4,39 g). El látex neutralizado se calentó después a 85 °C y se añadió diepóxido (Erisys GE-24, 5,74 g) en un periodo de 30 minutos. Después de completar la adición de diepóxido, el látex se mantuvo a 85 °C durante 30 minutos, seguido por la adición en un periodo de 30 minutos de epóxido monofuncional, metacrilato de glicidilo (7,57 g). La temperatura se elevó después a 87 °C y se mantuvo durante 150 minutos para producir el látex modificado. El látex modificado (Muestra 103), después, se enfrió y se filtró, proporcionando un material que tenía el 39,5 % de sólidos, un pH de 7,95 y una viscosidad de 6 cps medida a 50 rpm con un husillo de número de referencia 2.

Ejemplo de referencia 5: tintas preparadas con látices que tienen una estructura hiperramificada.

- 15 Las tintas se prepararon con cada polímero en combinación con Flexiverse BFD 1121, una dispersión de pigmento de azul ftalo disponible comercialmente de Sun Chemical. Las tintas se prepararon en una copa de plástico de 150 ml en el Speedmixer. En primer lugar se añadió la dispersión a la copa, seguida por el polímero y agua desionizada. Después la tinta se mezcló durante 30 segundos a 2.400 rpm. Las viscosidades de cuatro tintas experimentales preparadas mediante este procedimiento fueron inferiores a 27 segundos, según se miden en una copa marca Zahn con el número de referencia 2, sin agua añadida alguna.

Cada una de las tintas se probó a mano lado a lado frente a un patrón de base de tinta (Joncryl 2646) usando un sacapruedas manual de 360 líneas con un volumen de célula de 2,3 BCM. Las tintas se probaron en cuatro sustratos plásticos diferentes: HDPE tratado con corona - 42 dinas; LDPE tratado con corona - 42 dinas; OPP recubierto con acrílico - 44 dinas y poli(ácido láctico) modificado tratado con corona (Ecoflex) - 43 dinas.

- 25 Después de probarlas, las impresiones se secaron a mano con un secador de pelo durante dos segundos. Después de secar, se dejó que las impresiones se asentaran durante la noche. La adhesión a una cinta se midió usando una cinta 3M 610. La densidad de color se midió también y se comparó con el patrón.

Tabla 5

Formulación	A	B	C	D	E
Patrón	50,0				
100		60,0			
101			60,0		
102				60,0	
103					60,0
Flexiverse BFD 1121	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Agua DI	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Viscosidad (segundos, Zahn con el número de referencia 2)	22,5	22,4	20,6	20,0	19,7

Tabla 6: datos de resultados de las tintas

	Patrón	Formulación 100	Formulación 101	Formulación 102	Formulación 103
% de adhesión HDPE	100	100	100	100	100
% de adhesión LDPE	100	100	100	100	100

(continuación)

	Patrón	Formulación 100	Formulación 101	Formulación 102	Formulación 103
% de adhesión OPP	95	70	90	75	90
% de adhesión Ecoflex	75	60	75	60	75
Transferencia frente a patrón en OPP (diferencia de densidad de color)	Patrón	-20,5 %	-12,3 %	-11,8 %	-9,4 %

Ejemplo 6: barniz de 2 componentes basado en agua usando polímeros hiperramificados

5 El HBNP usado se fabricó haciendo reaccionar un polímero acrílico de bajo peso molecular que contenía tanto funcionalidad de ácido carboxílico como funcionalidad de hidroxilo con una resina con funcionalidad diepoxi y después un modificador de epoxi monofuncional. Todas las reacciones se realizaron en agua sin disolvente ni catalizador adicional. La funcionalidad epoxi reacciona con la funcionalidad ácido en el acrílico de un modo sencillo a 85-90 °C. Los polímeros acrílicos en este estudio se realizaron usando un procedimiento en emulsión de transferencia de cadena.

10 El polímero acrílico de bajo peso molecular usado tiene un M_n de aproximadamente 6000 y un índice de acidez de 65. Esto produce una funcionalidad promedio de aproximadamente 7 grupos carboxilo por molécula. El polímero acrílico es un ácido multifuncional que reacciona con un epoxi difuncional. Como la relación molar del acrílico y el epoxi se hace variar de 3:1 a 1:1, el peso molecular del polímero de condensación aumenta hasta el punto de gelificación y más allá. El epoxi monofuncional se añade para reducir el índice de acidez y añade funcionalidad hidroxilo. Una ventaja de la diferencia de tamaño entre el acrílico a 6000 de M_n y el diepoxi de 320 de M_n es que el cambio de peso molecular puede realizarse sin usar una cantidad más elevada del epoxi en base al porcentaje en peso. Otra ventaja es que debido a que la reacción se realiza en la fase dispersada de las partículas coloidales, la viscosidad no aumenta.

20 El polímero acrílico se caracteriza en términos de índice de hidroxilo, tipo de monómero blando y T_g . La relación molar se usa para caracterizar la medida de la hiperramificación. HDI frente a IPDI y la relación molar se usa para caracterizar la contribución de isocianatos basados en agua. Los polímeros hiperramificados se dispusieron en un aparato de agitación de frasco y el isocianato apropiado se añadió junto con agua para fabricar una mezcla que tiene un contenido en sólidos final del 40 %. Se realizaron aplicaciones en tarjetas Leneta y cada hora después, o hasta que se formó el gel. 1 hora después de la preparación se preparó también un panel de aluminio para dureza König y resistencia MEK. Las tablas Leneta de 1 y 3 horas también se analizaron para determinar la resistencia a productos químicos. Los valores de brillo se tomaron también sobre todas las tablas.

25 Los CTER usados se muestran en la tabla 7. La T_g se hizo variar junto con el índice de hidroxilo. Las T_g se compararon con la T_g medida para mostrar que el BA era el monómero más duro y significativamente más duro que el valor calculado.

30 Cada una de las resinas acrílicas se usó para fabricar el patrón de HBNP mediante reacción con Heloxy 107 (H 107) y Heloxy 8 (H8). Heloxy 107 es un diglicidiléter de ciclohexano-dimetanol y el Heloxy 8 es un monoglicidiléter de un alcohol C_{12} - C_{14} . Cada uno de los polímeros se fabricó usando 3 moles del CTER y 2,5 moles del H107 seguidos por 7 moles del H8. Se fabricaron dos polímeros HBNP más a partir de la Muestra 1, cambiando solo el H107 a 2 y 3 moles ajustando mientras el H8 a 8 y 6 moles para mantener la misma cantidad de éster. Todos los datos se ofrecen en la tabla 8. El contenido de hidroxilo del HBNP final es la combinación del contenido de hidroxilo del CTER y los hidroxilos añadidos de las reacciones de apertura del anillo epoxi. La apertura del anillo epoxi produce del modo más probable un hidroxilo secundario de modo que puede no ser tan reactivo como el HEMA usado en el CTER. También es de interés que el tamaño de partículas de HBNP no es muy diferente del tamaño de partícula del CTER de partida lo que demuestra que la reacción es del modo más probable intraparticular.

40 En el ensayo estándar, cada uno de los HBNP se hizo reaccionar con HW-180 a una relación 1:1 de NCO:OH. Los dos HBNP con las diferentes relaciones molares también se analizaron a una relación 1,5:1 de NCO:OH. La diferencia en la relación BA:EHA se exploró en la reacción de tipos de IPDI usando el isocianato basado en agua Rhodocoat X EZ-D401 de Rhodia. Las tablas 9-11 resumen los resultados.

Ejemplo de referencia 7: resinas curables por radiación UV

45 Se fabricaron resinas hiperramificadas curables por radiación UV según los procedimientos descritos anteriormente. Las composiciones y características de resinas usadas se proporcionan en la tabla 12 y los HBNP fabricados a partir de estas resinas se proporcionan en la tabla 13.

Ejemplo de referencia 8. Formulación de revestimientos curables por radiación UV.

5 Los revestimientos curables por radiación UV se formularon a partir de HBNP curables por radiación UV dados en la tabla 13. La fórmula para el revestimiento se da en la tabla 14. Los revestimientos se prepararon mezclando I - III seguidos por la adición de IV. Después de 5 minutos, se añadió V, seguido por VI y después se mezcló durante 5 minutos. Los ingredientes VII, VIII, IX y X se añadieron secuencialmente. Se agitó la mezcla durante 5 minutos. Un revestimiento formulado con HBNP del ejemplo A-1 se curó a 10 metros/min con una lámpara de 120 w/in. El revestimiento dio una dureza König de 94, un brillo de 92 a 60° y una flexibilidad del 4 %.

TABLA 7

Muestra CTER	Composición	Sólidos	pH	Viscosidad	PS N/I	IA	OH#	T _g (Calc)	T _g (Med)	M _n	M _w
1	39,2 EHA/24,5 MMA/15 Sty/10 HEMA/ 10 MAA/1,3 BMPA	39,8	5,8	49	64/100	65	43	22	25	6203	21117
2	39,2 BA/24,35 MMA/15 Sty/10 HEMA/ 10 MAA/1,45 BMPA	40,4	6	25	67/98	65	43	19	38	6328	20664
3	45 EHA/13,76MMA/15 Sty/15 HEMA/10 MAA/1,24 BMPA	39,8	5,6	87	58/108	65	65	11	11	5875	21250
4	25 EHA 33,6 MMA/15 Sty/15 HEMA/ 10 MAA/1,4 BMPA	40,3	5,8	21	59/135	65	65	44	45	6036	19156

TABLA 8

Muestra HBNP	Muestra CTER	Moles de CTER	% en peso de CTER	Moles de H107	% en peso de H107	Moles de H	% en peso de H8	Sólidos
5	1	3	86,5	2,5	3,8	7	9,7	38,8
6	2	3	86,5	2,5	3,8	7	9,7	39,8
7	1	3	86	2	3,1	8	11	39,2
8	1	3	87	3	4,6	6	8,3	39,5
9	3	3	86,5	2,5	3,8	7	9,7	38,5
10	4	3	86,5	2,5	3,8	7	9,7	41,2

TABLA 8 (continuación)

Muestra de HBNP	pH	Viscosidad	PS n/I	CTER OH#	Epoxi OH#	HBNP OH#	IV calc.	T _g Calc.	T _g Med.
5	7,4	181	74/100	43	32	70	24	12	
6	7,5	74	78/112	43	32	70	24	9	
7	7,3	477	76/120	43	32	69	24	11	
8	7,5	416	64/129	43	32	70	24	12	
9	6,9	1616	86/110	65	32	89	24	3	-7
10	7,3	291	68/140	65	32	89	24	29	26

Tabla 9

Estudio de CTER

Muestra	Muestra de HBNP	Tg	Índice de OH	Muestra de CTER	Tg	Relación molar	Monómero blando	Índice de OH	Isocianato usado	Relación molar OH:NCO
11	5	9	70	1	19	3:2,5:7	EHA	43	HW-180	1:1
12	6	9	70	2	19	3:2,5:7	BA	43	HW-180	1:1
13	10	28	89	4	42	3:2,5:7	EHA	65	HW-180	1:1
14	9	0	89	3	9	3:2,5:7	EHA	65	HW-180	1:1
15	7	9	69	2	19	3:2:8	EHA	43	HW-180	1:1
16	8	10	70	2	19	3:3:6	EHA	43	HW-180	1:1
Tipo de isocianato										
17	5	9	70	1	19	3:2,5:7	EHA	43	D-401	1:1
11	5	9	70	1	19	3:2,5:7	EHA	43	HW-180	1:1
18	6	9	70	2	19	3:2,5:7	BA	43	D-401	1:1
12	6	9	70	2	19	3:2,5:7	BA	43	HW-180	1:1
Relación molar										
15	7	9	69	2	19	3:2:8	EHA	43	HW-180	1:1
19	7	9	69	2	19	3:2:8	EHA	43	HW-180	1:1,5
18	8	10	70	2	19	3:3:6	EHA	43	HW-180	1:1
20	8	10	70	2	19	3:3:6	EHA	43	HW-180	1:1,5

TABLA 10

Estudio de CTER

Muestra	Konig a 2 semanas	200 MEK	NaOH al 10 %		EtOH al 100 %		IPA al 70 %		Líquido de frenos		Gas	
			1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
11	37	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an		NE	NE	NE	NE	NE
12	45	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an	lg an	lg an	lg mn	lg mn	lg an	lg an
13	84	OK	NE	NE	lg an	lg an	NE	NE	NE	NE	NE	NE
14	33	OK	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
15	35	OK	NE	NE	lg an	lg an	lg an	NE	NE	NE	lg an	lg an
16	43	150	NE	NE	lg an	lg an	NE	lg an	NE	NE	lg an	lg an
Tipo de isocianato												
17	65	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an	NE	NE	lg mn	NE	lg an	lg an
11	37	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an		NE	NE	NE	NE	NE
18	71	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an	NE	NE	lg mn	lg mn	blis	NE
12	45	lg rt at	NE	NE	lg an	lg an	lg an	lg an	lg mn	lg mn	lg an	lg an

ES 2 562 036 T3

(continuación)

Estudio de CTER

Muestra	Konig a 2 semanas	200 MEK	NaOH al 10 %		EtOH al 100 %		IPA al 70 %		Líquido de frenos		Gas	
			1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h	1 h	3 h
Relación molar												
15	35	OK	NE	NE	Ig an	Ig an	Ig an	NE	NE	NE	Ig an	Ig an
19	41	OK	NE	NE	Ig an	Ig an	Ig an	Ig an	NE	NE	Ig an	Ig an
18	43	150	NE	NE	Ig an	Ig an	NE	Ig an	NE	NE	Ig an	Ig an
20	48	OK	NE	NE	Ig an	Ig an	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Tabla 11

Muestra	Brillo In	60/20						Día siguiente
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	
11	87/70	87/72	87/72	87/72	87/71	87/70	87/68	gel
12	88/75	88/75	88/76	88/76	88/74	88/71	88/71	gel
13	89/72	86/58	89/75	88/74	88/68	gel		
14	87/70	87/71	86/69	87/70	86/68	86/66	86/67	gel
15	88/70	87/71	87/72	87/72	86/72	86/69	gel	
16	88/74	88/74	88/73	87/73	87/71	87/71	gel	

Tipo de isocianato

17	86/68	87/71	86/67	86/67	86/68	86/68	86/66	gel
11	87/70	87/72	87/72	87/72	87/71	87/70	87/68	gel
18	86/69	86/69	86/64	83/63	81/61	60/36	55/29	gel
12	88/75	88/75	88/76	88/76	88/74	88/71	88/71	gel

Relación molar

15	88/70	87/71	87/72	87/72	86/72	86/69	gel
19	88/75	88/74	88/65	86/70	gel		
18	88/74	88/74	88/73	87/73	87/71	87/71	gel
20	89/73	88/74	88/75	88/74	gel		

TABLA 12

Ejemplo de resina	Composición	IA	Mn	Tg	%O ₂	Fabricación
21	49 MMA/27 STY/14 BA/10 AA	77	5126	78	23,5	SGO
22	44 STY/22 BA/16 MMA/10 AA/8 MAA	130	5025	75	18	SGO
23 (también 3)	45 EIIA/13.76 MMA/15 STY/15 HEMA/10 MAA/1.24 BMPA	64	5875	11		Emulsión

TABLA 13

Número de ejemplo	Resina usada	Moles de resina usados	Epoxi usado	Moles de epoxi usados	Moles de GMA	Otros epoxi usados	moles usados
24	21	3	Erisys GE-24	2,5	9	ninguno	
25	22	3	Epon 825	2,5	6	Heloxy 8	6
26	21	3	Erisys GE-24	2,5	8	Alil-glicidil-éter	1
27	23	3	Heloxy 107	2,5	7	ninguno	

TABLA 14

Fórmulas UV				
Reactante ID	Reactante	Cantidad (% en peso)	Característica	Fuente
I	Polímero UV al 40 % en agua	87,5		
II	DIW	27		
III	Dynol 604	0,4	Tensioactivo	Air Products
IV	Diacrilato de hexanodiol	5		
V	Tego 805	0,5	Antiespumante	Tego Chemie
VI	Darocure 1173	0,9	Iniciador	Ciba
VII	Jonwax 26	3,2	Dispersión de cera	BASF Resins
VIII	Tegoglide 440	0,2	Tensioactivo	Tego Chemie
IX	Zonyl FSJ	0,1	Tensioactivo	E I DuPont
X	DSX 1550	0,2	Modificador de reología	Cognis

5 Ciertos procedimientos, polímeros altamente ramificados y tintas de impresión se describen ahora en los párrafos más adelante.

Párrafo 1. Un procedimiento de formación de un polímero altamente ramificado, comprendiendo el procedimiento:

hacer reaccionar una resina acrílica o de estireno-acrílico con funcionalidad ácido dispersada en agua con una resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos epoxi para producir un primer polímero altamente ramificado; y

10 subsiguientemente hacer reaccionar el polímero altamente ramificado con una resina con funcionalidad monoepoxi para formar una dispersión acuosa de un segundo polímero altamente ramificado y funcionalizado adicionalmente.

Párrafo 2. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina acrílica o de estireno-acrílico con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica, estireno-acrílica o estireno-metacrílica con funcionalidad ácido.

Párrafo 3. El procedimiento del Párrafo 1, en el que el primer polímero altamente ramificado es un microgel.

15 Párrafo 4. El procedimiento del Párrafo 1, en el que el segundo polímero altamente ramificado es un microgel.

Párrafo 5. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina acrílica o estireno-acrílica con funcionalidad ácido comprende adicionalmente funcionalidades hidroxilo.

Párrafo 6. El procedimiento del Párrafo 1, en el que el porcentaje en peso del segundo polímero altamente

ramificado en la dispersión acuosa es al menos el 40 % en peso.

Párrafo 7. El procedimiento del Párrafo 2, en el que la resina acrílica o estireno-acrílica con funcionalidad ácido tiene un número de peso molecular promedio (M_n) de aproximadamente 1.000 a 10.000, un índice de acidez de aproximadamente 25 a 300 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 1 a 250.

5 Párrafo 8. El procedimiento del Párrafo 2, en el que la resina acrílica o estireno-acrílica es una resina acrílica, metacrílica preparada a partir de uno o más monómeros acrílicos seleccionados de acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2,3-hidroxipropilo, metacrilato de 2,3-hidroxipropilo, acrilato de 2,4-hidroxibutilo y metacrilatos de 2,4-hidroxibutilo.

10 Párrafo 9. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos epoxi es una resina diepoxi, una resina con funcionalidad poliepoxi o una mezcla de las mismas.

Párrafo 10. El procedimiento del Párrafo 9, en el que la resina con funcionalidad poliepoxi tiene un índice de epoxi de aproximadamente 100 a 1.000.

15 Párrafo 11. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos epoxi es una resina de diglicidiléter, una resina de ciclohexanodimetanol-glicidiléter, una resina de óxido de propileno-diglicidiléter, o una resina de bisfenol A-diglicidil-eter, o una mezcla o unión de dos o más de cualesquiera de las mismas.

Párrafo 12. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad monoepoxi es monofuncional.

Párrafo 13. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad monoepoxi también tiene funcionalidad hidroxilo.

20 Párrafo 14. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad monoepoxi es una resina de glicidiléter, una resina de éster de glicidilo o una mezcla de las mismas.

Párrafo 15. El procedimiento del Párrafo 1, en el que la resina con funcionalidad monoepoxi es un metacrilato de glicidilo, un éster de glicidilo de ácido neodecanoico, un bisfenol A-monoglicidiléter, un 2-etilhexil-glicidiléter, o una mezcla de dos o más cualesquiera de las mismas.

25 Párrafo 16. El procedimiento del Párrafo 2, en el que la resina acrílica o estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica con funcionalidad ácido preparada usando uno o más monómeros acrilatos o metacrilatos seleccionados de acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2,3-hidroxipropilo, metacrilato de 2,3-hidroxipropilo, acrilato de 2,4-hidroxibutilo, metacrilatos de 2,4-hidroxibutilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de metil-ciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de i-amilo, metacrilato de s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinnamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo o metacrilatos de isobornilo.

Párrafo 17. El procedimiento del Párrafo 1, en el que el polímero altamente ramificado y funcionalizado adicionalmente tiene un M_n de aproximadamente 2500 hasta el punto de gelificación y un índice de acidez de aproximadamente 15 a 250 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 10 a 260.

40 Párrafo 18. El polímero altamente ramificado formado mediante el procedimiento del Párrafo 1.

Párrafo 19. El polímero altamente ramificado del Párrafo 18, en el que el polímero altamente ramificado es un microgel.

Párrafo 20. Una tinta de impresión que comprende el polímero altamente ramificado formado mediante el procedimiento del Párrafo 1.

45 Párrafo 21. La tinta de impresión del Párrafo 20, en la que la resina acrílica o estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica, estireno-acrílica, o estireno-metacrílica con funcionalidad ácido.

Párrafo 22. La tinta de impresión del Párrafo 20, en la que el primer polímero altamente ramificado es un microgel.

Párrafo 23. La tinta de impresión del Párrafo 20, en la que el segundo polímero altamente ramificado es un microgel.

50 Párrafo 24. Un revestimiento curable por radiación UV que comprende el polímero altamente ramificado formado mediante el procedimiento del Párrafo 1.

Párrafo 25. El revestimiento curable por radiación UV del Párrafo 24, en el que la resina acrílica o estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica, estireno-acrílica, o estireno-metacrílica con funcionalidad ácido.

5 Párrafo 26. El revestimiento curable por radiación UV del Párrafo 24, en el que el primer polímero altamente ramificado es un microgel.

Párrafo 27. El revestimiento curable por radiación UV del Párrafo 24, en el que el segundo polímero altamente ramificado es un microgel.

10 Se entiende que la invención no está limitada a las formulaciones y disposiciones de partes ilustradas y descritas en el presente documento, pero abarca todas las tales formas modificadas del mismo según aparecen dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento curable por radiación UV de dos componentes que comprende:
un primer componente que comprende un isocianato y
5 un segundo componente que comprende una dispersión acuosa de un segundo polímero altamente ramificado, en el que la dispersión acuosa se forma mediante un procedimiento que comprende:
hacer reaccionar una resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido dispersada en agua con una resina con funcionalidad poliepoxi que tiene al menos dos grupos epoxi para producir un primer polímero altamente ramificado; y
10 subsiguientemente hacer reaccionar el primer polímero altamente ramificado con una resina con funcionalidad monoepoxi para proporcionar la dispersión acuosa del segundo polímero altamente ramificado y funcionalizado adicionalmente.
2. El revestimiento curable por radiación UV de dos componentes de la reivindicación 1, en el que la resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica, estireno-acrílica o estireno-metacrílica con funcionalidad ácido.
- 15 3. El revestimiento curable por radiación UV de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el primer polímero altamente ramificado es un microgel.
4. El revestimiento curable por radiación UV de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el segundo polímero altamente ramificado es un microgel.
- 20 5. El revestimiento curable por radiación UV de dos componentes de la reivindicación 1, en el que el isocianato es diisocianato de 1,6-hexametileno, o diisocianato de isoforona.
6. Una composición de revestimiento que comprende:
un isocianato; y
una dispersión acuosa de un segundo polímero altamente ramificado, en el que la dispersión acuosa se forma mediante un procedimiento que comprende:
25 hacer reaccionar una resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido dispersada en agua con una resina con funcionalidad poliepoxi para producir un primer polímero altamente ramificado y
hacer reaccionar el primer polímero altamente ramificado con una resina con funcionalidad monoepoxi para proporcionar la dispersión acuosa del segundo polímero altamente ramificado y funcionalizado adicionalmente.
- 30 7. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que el isocianato es diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona.
8. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que la resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica, metacrílica, estireno-acrílica o estireno-metacrílica con funcionalidad ácido.
9. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que el primer polímero altamente ramificado es un microgel.
10. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que el segundo polímero altamente ramificado es un microgel.
- 35 11. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que la resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido comprende adicionalmente funcionalidades hidroxilo.
12. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que el porcentaje en peso del segundo polímero altamente ramificado en la dispersión acuosa es al menos el 40 % en peso.
- 40 13. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que la resina acrílica o resina estireno-acrílica con funcionalidad ácido es una resina acrílica o metacrílica con funcionalidad ácido preparada a partir de ácido acrílico o ácido metacrílico y de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2,3-hidroxipropilo, metacrilato de 2,3-hidroxipropilo, acrilato de 2,4-hidroxibutilo y metacrilatos de 2,4-hidroxibutilo.
- 45 14. El revestimiento de la reivindicación 6, en el que la resina con funcionalidad poliepoxi es una resina diepoxi, una resina con funcionalidad poliepoxi o una mezcla de las mismas.