

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 302**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

C09D 169/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11705503 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2536777**

54 Título: **Dispersión polimérica que contiene un policarbonato altamente ramificado con grupos insaturados de ácido graso**

30 Prioridad:

18.02.2010 EP 10153939

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

20.09.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN;
HABERECHT, MONIKA y
BRUCHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 583 302 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

Dispersión polimérica que contiene un policarbonato altamente ramificado con grupos insaturados de ácido graso

5 La presente invención se refiere a una dispersión polimérica que contiene un policarbonato altamente ramificado con grupos insaturados de ácido graso. La invención se refiere además a policarbonatos altamente ramificados con grupos que se derivan de las grasas insaturadas, a un procedimiento para la producción de dichos policarbonatos altamente ramificados y al uso de estos policarbonatos altamente ramificados para el mejoramiento de las propiedades de curado de productos para recubrimiento que se basan en una dispersión acuosa de acrilato.

10 Una propiedad esencial de un producto para recubrimiento, como por ejemplo de una pintura, es el curado después de su aplicación, una cualidad que describe cómo aumenta la dureza de la película y disminuye la pegajosidad hasta que se obtiene la dureza final. Además, existe la necesidad de productos para recubrimiento con propiedades mejoradas de curado. Estas propiedades pueden reflejarse, por ejemplo, en una reducción del tiempo de curado, buenas propiedades de curado a la vez que un contenido reducido de solventes orgánicos, o una mayor dureza final. Al mismo tiempo, otras propiedades importantes de aplicación industrial, tales como el brillo, resistencia química, etc., en lo posible no deben deteriorarse.

15 Resinas alquídicas son resinas de poliéster que contienen incorporados a su estructura ácidos polibásicos, alcoholes polihídricos (polioles), y ácidos monocarboxílicos. Estos siguen siendo una clase importante de aglutinante para la producción de pinturas. Las resinas alquídicas que reticulan mediante oxidación (secado por oxidación) comprenden en particular ácidos grasos poliinsaturados. La consolidación de películas en tales materiales se logra por medio de reticulación química, mediante la inclusión de oxígeno atmosférico. Las propiedades de secado pueden verse
20 afectadas en este caso, por ejemplo, por el tipo y la cantidad de ácidos monocarboxílicos usados para su preparación. También es posible el uso de catalizadores que aceleran el secado, referidos como desecantes. Aglutinantes alquídicos tradicionales son basados comúnmente en solventes, y actualmente su uso ya no es atractivo desde el punto de vista de la reducción de VOC. Las resinas sintéticas que, además de los componentes tales como ácido policarboxílico, poliol y ácido monocarboxílico, comprenden constituyentes adicionales, por
25 ejemplo, estirenos, acrilatos, poliamidas, uretanos, epóxidos, siliconas, se denominan "resinas alquídicas modificadas".

Otra clase importante de aglutinantes para la producción de pinturas o materiales para revestimiento para recubrir
30 cuero, papel, películas plásticas, etc., son dispersiones poliméricas acuosas, que forman películas poliméricas al evaporarse el medio acuoso de dispersión. No han faltado intentos de mejorar las dispersiones poliméricas mediante aditivos adecuados; con respecto a campos particulares de aplicación, tales como la optimización de las propiedades de curado, no obstante, muchas veces estos aditivos tienen sus propias desventajas, como por ejemplo cierta volatilidad que luego tiene un efecto adverso en el nivel de VOC de los recubrimientos obtenidos a partir de las mismas.

35 El documento WO 2005/003186 describe un procedimiento para preparar dispersiones poliméricas acuosas a base de co-polímeros que contienen incorporados al polímero al menos un monómero hidrófugo alilo, vinilo, maleico o dieno, y la polimerización ocurre en presencia de al menos un polímero dendrítico.

El documento WO 2005/026234 describe policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, así como su preparación y su uso para producir tintas de impresión.

40 El documento WO 2006/089940 describe policarbonatos de alta funcionalidad altamente ramificados o hiper-ramificados, un procedimiento para prepararlos y su uso en la producción de sistemas de barnices.

El documento WO 2007/135032 describe el uso de policarbonatos hiper-ramificados como dispersantes para pigmentos.

El documento WO 2008/071801 describe dispersiones poliméricas que contienen policarbonatos altamente ramificados.

45 El documento WO 2009/065867 describe el uso de polímeros altamente ramificados para la preparación de dispersiones poliméricas con una estabilidad mejorada al congelamiento/descongelamiento. Los polímeros altamente ramificados pueden ser policarbonatos.

50 El documento WO 2009/065867 describe el uso de polímeros altamente ramificados para la preparación de dispersiones poliméricas para pinturas de alto brillo. Los polímeros altamente ramificados pueden otra vez policarbonatos.

El documento WO 2009/109622 describe dispersiones poliuretánicas que comprenden al menos un polímero altamente ramificado. Los polímeros altamente ramificados pueden ser, otra vez, policarbonatos.

Los policarbonatos descritos en los documentos mencionados antes no contienen grupos insaturados adecuados para la reacción de reticulación.

5 El documento WO 2004/016700 describe una dispersión acuosa de copolímero a base de agua que puede obtenerse mediante copolimerización de al menos un polímero dendrítico funcionalizado con grupos alquileo, sobre una estructura polimérica de monómeros insaturados. Las dispersiones copoliméricas resultantes son adecuadas como aglutinantes para pinturas y se caracterizan por una resistencia mejorada de bloqueo de los recubrimientos correspondientes. No se describen policarbonatos altamente ramificados, modificados por grupos alquenoilo ni, especialmente, policarbonatos altamente ramificados que se reticulan mediante oxidación. Tampoco se divulga un uso de los polímeros dendríticos para el mejoramiento de las propiedades de curado de las dispersiones poliméricas acuosas.

10 El documento WO 2004/016701, a diferencia del documento WO 2004/016700, se refiere a dispersiones de homo- o copolímeros que comprenden una mezcla física de homo- o copolímeros de monómeros insaturados y de al menos un polímero dendrítico funcionalizado con grupos alquilenos.

15 El documento WO 2003/062306 describe poliéteres dendríticos de cadena extendida. Entre los grupos que contienen estos poliéteres puede haber grupos terminales derivados de ácidos grasos insaturados. Un posible campo de aplicación descrito es el uso de dispersantes de pigmentos para productos para el recubrimiento a base de agua.

20 El documento EP 2 009 072 A1 describe una composición polimérica acuosa que contiene un material autooxidable y un polímero en emulsión; el polímero en emulsión contiene incorporado al polímero un monómero etilénicamente insaturado con grupos carbonilo. Estas composiciones poliméricas acuosas son adecuadas para la producción de productos para recubrimiento con capacidad mejorada para nuevo recubrimiento durante el secado.

25 El documento WO 2004/037928 describe una composición resinosa acuosa que se seca al aire, compuesta de un polímero hiper-ramificado funcionalizado con ácido graso, que se seca al aire, una resina alquímica no anfífila, un desecante y un estabilizante. Igualmente, en este documento no se describen policarbonatos altamente ramificados modificada por grupos alquenoilo que se reticulan mediante oxidación. Tampoco se divulga un uso de polímeros altamente ramificados, funcionalizados con ácidos grasos, para mejorar las propiedades de curado de las dispersiones poliméricas acuosas.

30 El documento WO 2009/029479 describe polímeros dendríticos que actúan como trampas de oxígeno en materiales para empacar. Los polímeros dendríticos en el sentido que se les da en este documento pueden ser polímeros muy diferentes en términos estructurales, polímeros ramificados de cualquier forma. Están comprendidos, por ejemplo, tanto dendrimeros en su sentido real (por ejemplo, que tengan un grado ideal de ramificación del 100 %), como también copolímeros injertados ramificados. Los polímeros son seleccionados de un gran número de diferentes clases poliméricas; los policarbonatos son mencionados solo como una modalidad posible pero no preferida. De acuerdo con las enseñanzas de este documento, se prefiere el uso de poliésteres dendríticos y en concreto de BOLTORN® U3000 y W3000 de la compañía Perstorp. En términos muy generales, los grupos que son trampas de oxígeno pueden ser grupos orgánicos que tienen al menos un enlace doble C-C. Éstos se seleccionan a su vez entre una gran cantidad de diferentes grupos, en cuyo caso como una posible modalidad también se mencionan grupos derivados de ácidos grasos insaturados. Los ejemplos de la descripción describen productos co-extrudidos de pastillas de PET y de BOLTORN U3000 o de BOLTORN W3000 modificado con ácido linoléico. A partir de estos se producen botellas plásticas mediante moldeado por soplado las cuales deben tener una permeabilidad al oxígeno más pequeña que la de las botellas convencionales de PET. En el documento WO 2009/029479 no se describen dispersiones poliméricas acuosas ni pinturas a base de las mismas que contengan al menos un policarbonato altamente ramificado con grupos ácidos grasos insaturados. Además, se ha mostrado que los poliésteres sencillos altamente ramificados, que tienen grupos de ácido graso y especialmente BOLTORN U3000 (un poliéster dendrítico modificado con grupos insaturados de ácido graso) para mejorar el desarrollo de dureza de dispersiones poliméricas son ostensiblemente menos adecuados que los policarbonatos altamente ramificados empleados según la invención, los cuales tienen grupos insaturados de ácido graso.

45 El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar novedosos aditivos para productos para el recubrimiento, principalmente para una dispersión polimérica acuosa. Éstos deben presentar propiedades de aplicación industrial mejoradas y principalmente un mejor desarrollo de dureza y/o una dureza final superior.

50 De manera sorprendente se ha encontrado que este objetivo se logra mediante el uso de policarbonatos altamente ramificados que tienen cadenas largas de hidrocarburos, mono- o poliinsaturadas.

Por lo tanto, es objeto de la invención una dispersión polimérica acuosa Pd) que contiene:

- un polímero en emulsión de al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturados M) y

- al menos un policarbonato altamente ramificado que comprende al menos un residuo alquénico de C_8 a C_{32} , con al menos un enlace doble carbono-carbono.

Otro objeto de la invención es una pintura que contiene

- una dispersión polimérica acuosa (Pd), tal como fue definida previamente y a continuación

5 - dado el caso al menos un pigmento,

- dado el caso al menos un material de carga,

- dado el caso otros adyuvantes, y

- agua.

10 Las realizaciones especiales son pinturas en forma de un barniz transparente y pinturas en forma de una pintura en dispersión.

Otro objeto de la invención es un policarbonato altamente ramificado de acuerdo con la reivindicación 12.

15 Una modalidad especial de los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados de acuerdo con la invención son policarbonatos altamente ramificados que se reticular mediante oxidación. Como en el caso de las resinas alquídicas que se reticular mediante oxidación, los residuos de alquénico de los policarbonatos altamente ramificados que se reticular mediante oxidación se derivan, al menos en parte de ácidos grasos que tienen dos o más (por ejemplo, 3, 4 o 5) enlaces dobles carbono-carbono. En otras palabras, las resinas alquídicas que se reticular mediante oxidación tienen residuos de alquénico que se obtienen formalmente de los correspondientes ácidos carboxílicos de C_8 a C_{32} doblemente insaturados o poliinsaturados mediante la remoción del grupo carboxílico.

20 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos un residuo alquénico de C_8 a C_{32} que comprende exclusivamente enlaces dobles carbono-carbono no activados. Por enlaces dobles carbono-carbono no activados se entiende en el contexto de la invención aquellos en los que los átomos de carbono del enlace doble no se enlazan directamente a un átomo de oxígeno en enlace de éter y no se enlazan directamente a un grupo $-C(=O)-$ (grupo carbonilo o grupo carboxílico).

25 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados de acuerdo con la invención contienen al menos un residuo de alquénico de C_8 a C_{32} que comprende al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, aislados (no conjugados).

30 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados de acuerdo con la invención contienen al menos un residuo de alquénico de C_8 a C_{32} que comprende al menos dos enlaces dobles carbono-carbono conjugados. Por lo regular, estos conducen a una aceleración de la reticulación por oxidación y son adecuados para modificar el comportamiento de reticulación.

Adicionalmente, los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados de acuerdo con la invención contienen al menos un residuo de alquénico de C_8 a C_{32} (es decir, un residuo saturado de hidrocarburo de C_8 a C_{32}).

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir un policarbonato altamente ramificado que comprende al menos un residuo de alquénico de C_8 a C_{32} , con al menos un enlace doble carbono-carbono, en el cual al menos un carbonato orgánico (A) reacciona con un alcohol al menos trihídrico (B) y al menos un compuesto (C), en cuyo caso el compuesto (C) tiene

- un residuo alquénico de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono y

- un grupo funcional reactivos frente a los grupos hidroxilo.

40 Se da preferencia a un procedimiento para preparar un policarbonato altamente ramificado comprende al menos un residuo de alquénico de C_8 a C_{32} , en el cual

a) se hace reaccionar al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B), con eliminación de alcoholes para dar lugar a un producto de condensación (K),

45 b) se hace reaccionar además el producto (K) de condensación, con eliminación de alcoholes para dar lugar a un policarbonato altamente ramificado (P), en cuyo caso al menos una parte de los alcoholes eliminados se retiran de la mezcla de reacción;

para la reacción en la etapa b) adicionalmente se utiliza al menos un compuesto (C), que tiene un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono y que tiene un grupo funcional reactivo frente a los grupos hidroxilo o grupos carbonato y/o el policarbonato altamente ramificado (P) se hace reaccionar a continuación de la etapa b) con al menos un compuesto (C).

5 Otro objeto de la invención son policarbonatos altamente ramificados que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento descrito previamente y en lo sucesivo.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir una dispersión polimérica acuosa (Pd) mediante polimerización en emulsión por radicales libres de al menos un monómero (M), en el cual antes y/o durante y/o después de la polimerización en emulsión se añade al menos un policarbonato altamente ramificado tal como se ha descrito previamente y se describirá a continuación.

Una adición después de la polimerización en emulsión también comprende en tal caso una adición en el marco de la formulación de un producto que contiene un polímero en emulsión a base de al menos un monómero (M) α,β -etilénicamente insaturado. Para este propósito puede añadirse al menos un policarbonato altamente ramificado tal como se ha definido previamente y se definirá en lo sucesivo, en calidad de aditivo, por ejemplo a una pintura o a una composición para estucado de papel.

Otro objeto de la invención es el uso de al menos un policarbonato altamente ramificado, tal como se ha definido anteriormente y se definirá en lo sucesivo, como aditivo para un producto para recubrimiento que contiene un polímero en emulsión a base de al menos un monómero etilénicamente insaturado, para mejorar el desarrollo de dureza de los recubrimientos producidos a partir del mismo.

20 Otro objeto de la invención es el uso de al menos un policarbonato altamente ramificado, tal como se ha definido previamente y se definirá en lo sucesivo, como aditivo para un producto para recubrimiento que contiene un polímero en emulsión a base de al menos un monómero etilénicamente insaturado, para elevar la dureza final de los recubrimientos producidos a partir del mismo.

El uso de los policarbonatos altamente ramificados de la invención proporciona al menos una de las siguientes ventajas:

- mejoramiento del desarrollo de dureza en recubrimientos a base de dispersiones poliméricas acuosas con adición de los policarbonatos altamente ramificados,

- mejoramiento de la dureza final en recubrimientos a base de dispersiones poliméricas acuosas con adición de los policarbonatos altamente ramificados

30 - buena compatibilidad de los policarbonatos altamente ramificados empleados con gran cantidad de dispersiones, así como adicionalmente:

- posibilidad para reducir la viscosidad frente a dispersiones poliméricas acuosas sin adición de policarbonatos altamente ramificados,

35 - posibilidad para producir dispersiones poliméricas acuosas con contenido elevado de sólidos frente a dispersiones producidas sin añadir policarbonatos altamente ramificados,

- posibilidad para controlar la temperatura de transición vítrea T_G de los polímeros en emulsión contenidos en las dispersiones poliméricas (Pd) acuosas al añadirse antes y/o durante la polimerización en emulsión,

- posibilidad para reducir la temperatura mínima de formación de película MFT, principalmente al añadirse después de la polimerización en emulsión,

40 - prescindir, al menos parcialmente, de aditivos que elevan el contenido de VOC de las dispersiones.

Un valor de medida adecuado para el desarrollo de dureza de un recubrimiento y la dureza final obtenida es la dureza de péndulo según König, determinada de acuerdo con DIN 53157. Mediante la medición repetida de la dureza por péndulo en el transcurso del curado, por ejemplo en un lapso de una hora después de la aplicación del recubrimiento hasta 28 días después de la aplicación del recubrimiento, puede hacerse un seguimiento al desarrollo de dureza y pueden compararse los comportamientos de curado de diferentes recubrimientos. Otro valor de medida adecuado para el desarrollo de dureza de un recubrimiento y la dureza final obtenida es la dureza de lápiz. También es adecuado el termo-análisis dinámico-mecánico (DMTA). Para este propósito, en una muestra de material se aplica una fuerza oscilante sinusoidal y se mide la deformación del material. En tal caso, se determina tanto la amplitud como también el desplazamiento de fase de la deformación respecto de la fuerza aplicada. A partir de los valores de medida pueden determinarse las propiedades viscoelásticas de una muestra como función del tiempo y la

temperatura. Junto con la temperatura de transición vítrea T_g , se encuentran el módulo de elasticidad E y el módulo de rigidez G del material.

5 La siguiente descripción de los "polímeros altamente ramificados" es válida, en tanto no se indique algo diferente, tanto para los policarbonatos altamente ramificados de la invención como para los usados de acuerdo con la invención, los cuales contienen al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} , con al menos un enlace doble carbono-carbono, así como también para productos intermedios de policarbonato altamente ramificado que aún deben someterse a una reacción para introducir al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} que tiene al menos un enlace doble carbono-carbono.

10 En el contexto de esta invención, la expresión "polímeros altamente ramificados" designa de manera muy general a polímeros que se distinguen por una estructura fuertemente ramificada y una alta funcionalidad. Para una definición general de los polímeros altamente ramificados también se hace referencia a P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499 (en divergencia con la definición escogida aquí, allí se denominan "hyperbranched polymers").

15 Los polímeros altamente ramificados en el sentido de la invención incluyen polímeros estrella, dendrímeros, arbores, y polímeros altamente ramificados diferentes de estos, tales como polímeros híper-ramificados.

20 Los polímeros estrella son polímeros en los que tres o más cadenas se extienden desde un centro. El centro puede ser un átomo individual o un grupo de átomos. Los dendrímeros se derivan estructuralmente de los polímeros estrella, aunque las cadenas individuales por su parte se ramifican respectivamente en forma de estrella. Éstas se generan a partir de moléculas pequeñas mediante una sucesión de reacciones que se repiten permanentemente y siempre resultan mayores ramificaciones, en cuyos extremos se encuentran respectivamente grupos funcionales que son a su vez un punto de partida para otras ramificaciones. De esta manera, con cada etapa de reacción crece exponencialmente la cantidad de grupos extremos de monómero, en cuyo caso en el extremo se genera una estructura de árbol, esférica en el caso ideal. Un rasgo característico de los dendrímeros es la cantidad de etapas de reacción (generaciones) realizadas para su estructuración. Debido a su estructura uniforme (en el caso ideal todas las ramas contienen exactamente la misma cantidad de unidades monoméricas) los dendrímeros son esencialmente monodispersos, es decir por lo regular tienen una masa molar definida.

Los polímeros altamente ramificados, uniformes molecular y estructuralmente, se denominan a continuación, también de manera uniforme, como dendrímeros.

30 En el contexto de esta invención, "polímeros híper-ramificados" son polímeros altamente ramificados que, en contraposición a los dendrímeros mencionados antes, no son uniformes molecular ni tampoco estructuralmente. Tienen cadenas laterales y/o ramas laterales de longitud, ramificación y distribución de masa molar diferentes (polidispersidad).

35 Los polímeros altamente ramificados tienen preferiblemente un grado de ramificación (Degree of Branching, DB) por molécula de 10 a 100 %, más preferiblemente de 10 a 90 % y principalmente de 10 a 80 %. El grado de ramificación DB se define aquí como $DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100$, en la cual

T es el número medio de unidades monoméricas enlazadas de modo terminal

Z es el número medio de unidades monoméricas que forman ramificaciones,

L es el número medio de las unidades monoméricas enlazadas de modo lineal.

40 Los dendrímeros presentan en general un grado de ramificación DB de al menos 99 %, especialmente 99,9 hasta 100 %.

Los polímeros híper-ramificados presentan preferiblemente un grado de ramificación DB de 10 hasta 95 %, mas preferiblemente de 25 hasta 90 % y principalmente de 30 hasta 80 %.

45 Para lograr propiedades ventajosas de aplicación industrial, pueden usarse tanto los dendrímeros uniformes estructural y molecularmente, como también polímeros híper-ramificados. Por lo regular, los polímeros híper-ramificados, no obstante, pueden producirse de manera más sencilla y de esta manera más económica que los dendrímeros. De esta manera, por ejemplo, la preparación de los dendrímeros monodispersos se complica al introducir grupos de protección y tienen que volverse retirar en cada etapa de enlazamiento y antes del inicio de cada etapa nueva de crecimiento se requieren operaciones intensas de purificación por lo cual los dendrímeros habitualmente pueden prepararse solamente a escala de laboratorio.

50 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención, y usados de acuerdo con la invención, son preferiblemente policarbonatos híper-ramificados.

El término "policarbonato" en el sentido de esta invención también comprende compuestos que además de los grupos carbonato contienen otros grupos funcionales, tales como poli(éster-carbonatos), poli(étercarbonatos), poli(ésteréstercarbonatos), etc. Sin embargo, la presencia del grupo carbonato (grupo -O-(C=O)-O-) es esencial para la invención.

5 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención, y usados de acuerdo con esta invención que comprenden al menos un residuo de alquilo de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono preferiblemente tienen un peso molecular promedio en peso M_w en el rango de aproximadamente 500 a 100 000 g/mol, preferiblemente 750 a 75 000 g/mol, especialmente 1000 a 50 000 g/mol. La masa molar puede determinarse en este caso por medio de cromatografía de permeación en gel con un estándar tal como poli (metacrilato de metilo).

10 La adición de los policarbonatos altamente ramificados puede llevarse a cabo antes y/o durante y/o después de la polimerización en emulsión por radicales libres para producir Pd). A continuación se describen modalidades especiales, incluso con respecto de la influencia dirigida a determinadas propiedades de aplicación industrial.

En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Los grupos alquilo de cadena breve adecuados son, por ejemplo, alquilo rectilíneo o ramificado de C₁-C₇, preferiblemente alquilo de C₁-C₆ y particularmente preferible grupos alquilo de C₁-C₄. Estos incluyen principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, etc.

Grupos adecuados de alquilo de C₈-C₃₂ de cadena larga son grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Preferiblemente, de manera preponderante son residuos alquilo lineales tales como provienen de ácidos grasos y alcoholes grasos así como de oxoalcoholes, naturales o sintéticos. Estos incluyen, por ejemplo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, etc. la expresión alquilo comprende residuos de alquilo no sustituidos y sustituidos.

Las declaraciones anteriores sobre el alquilo son válidas también para las partes de alquilo en aril-alquilo. Residuos de aril-alquilo preferidos son bencilo y feniletilo.

Alquenilo de C₈-C₃₂ en el contexto de la presente invención significa grupos alquenilo de cadena recta, y ramificados que pueden estar insaturados una vez, dos veces o varias veces más. Preferiblemente se trata de alquenilo de C₁₀-C₂₀. La expresión alquenilo comprende residuos de alquenilo no sustituidos y sustituidos. Especialmente son residuos de alquenilo preponderantemente lineales tal como se dan en ácidos grasos y alcoholes grasos, así como oxoalcoholes, naturales o sintéticos. Éstos contienen principalmente octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, linolilo, linolenilo, eleostearilo y oleilo (9-octadecenilo).

35 La expresión alquileo en el sentido de la presente invención significa grupos de alcanodiilo con 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo etileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, etc.

Cicloalquilo significa preferiblemente cicloalquilo de C₄-C₈, tal como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

40 La expresión arilo comprende en el contexto de la presente invención residuos de hidrocarburo aromático mono- o policíclicos que pueden ser no sustituidos o sustituidos. La expresión arilo significa de preferencia fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, durilo, naftilo, fluorenilo, antracenoilo o fenantrenilo, particularmente preferible fenilo o naftilo, en cuyo caso estos grupos arilo pueden tener en términos generales 1, 2, 3, 4 o 5, de preferencia 1, 2 o 3 sustituyentes en el caso de una sustitución.

45 Preparación de los policarbonatos altamente ramificados con residuos alquenilo para el uso en la dispersión polimérica Pd) acuosa de acuerdo con la invención.

Para preparar los policarbonatos altamente ramificados que comprenden al menos un residuo alquenilo de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono se prefieren un procedimiento en el cual se hace reaccionar al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihidrico (B) y al menos un compuesto (C), en el cual el compuesto (C) tiene

50 - un residuo de alquenilo de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono y

- un grupo funcional reactivo frente a grupos hidroxilo o a grupos carbonato. En este caso, la reacción con (E) puede efectuarse durante y/o después de la reacción de (A) con (B).

Componente (A)

Los carbonatos orgánico (A)s preferidos tienen la fórmula general $R^aOC(=O)OR^b$, en la cual R^a y R^b se seleccionan respectivamente, de manera independiente entre sí, entre residuos de alquilo, aril-alquilo, cicloalquilo y arilo, de cadena recta o ramificados, y R^a y R^b conjuntamente con el grupo $-OC(=O)O-$ al cual están enlazados también pueden significar un carbonato cíclico.

Los residuos R^a y R^b pueden tener significados iguales o diferentes. En una realización especial, R^a y R^b tienen significados iguales. R^a y R^b se seleccionan preferiblemente entre alquilo de C_1-C_{20} , cicloalquilo de C_5-C_7 , arilo de C_6-C_{10} y arilo de C_6-C_{10} -alquilo de C_1-C_{20} , tal como se definió al principio. R^a y R^b también pueden significar conjuntamente alquilenos de C_2-C_6 . R^a y R^b se seleccionan de manera particularmente preferida entre alquilo de C_1-C_5 , de cadena recta y ramificado, tal como se definió al principio.

Carbonatos (A) de dialquilo o de diarilo pueden producirse, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además, también pueden producirse mediante carbonilación por oxidación de los alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x . Sobre los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, editorial Wiley-VCH.

Los ejemplos de carbonatos (A) adecuados comprenden carbonatos alifáticos o aromáticos tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitlohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo y carbonato de didodecilo.

Preferiblemente se usan carbonatos (A) alifáticos, principalmente aquellos en los cuales los residuos comprenden 1 a 5 átomos de C, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Componente (B)

Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol (B) alifático, cicloalifático o aromático, el cual tiene al menos tres grupos OH o mezclas de dos o más alcoholes (B) distintos.

Los ejemplos de alcoholes con al menos tres grupos OH son glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxiethyl)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), di-, tri- u oligoglicerina, o azúcares tales como, por ejemplo, glucosa, poliéteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trihídricos o de funcionalidad superior y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. En tal caso particularmente se prefieren glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, así como sus poliéteroles a base de óxido de etileno o de óxido de propileno que han reaccionado con 1 a 20 moles de óxidos de alquilenos por mol de al menos un alcohol trihídrico.

Para producir policarbonatos altamente ramificados también puede usarse al menos un alcohol B' diferente de los alcoholes (B) previamente descritos y de los alcoholes (C) descritos a continuación. Los alcoholes B' se seleccionan entre alcoholes monohídricos, alcoholes dihídricos y mezclas de los mismos. Alcoholes monohídricos adecuados comprenden alcanos de C_4-C_{20} , tales como n-butanol, sec.-butanol, cicloalcanos tales como ciclohexanol, alcoholes aromáticos como fenol, poliéteroles monofuncionales y mezclas de los mismos. Alcoholes dihídricos adecuados comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, hexandiol, ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, poliéteroles difuncionales y mezclas de los mismos.

Se prefiere que la funcionalidad media de OH de todos los alcoholes B empleados y, si están presentes, de los alcoholes B' sea conjuntamente mayor que 2.

Componente (C)

Los compuestos (C) tienen un residuo alquénico de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono y un grupo funcional reactivo frente a los grupos hidroxilo o los grupos carbonato.

Los grupos funcionales reactivos frente a los grupos hidroxilo se seleccionan preferiblemente entre grupos de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, haluros de ácido carboxílico y ésteres de ácido carboxílico. Como haluros se prefieren los cloruros. Como ésteres se prefieren los ésteres de metilo, ésteres de metilo, mono-, di- y triglicéridos así como mezclas de los mismos.

Los grupos funcionales reactivos frente a los grupos carbonato se seleccionan preferiblemente entre grupos hidroxilo, tioalcoholes y aminas primarias y/o secundarias.

5 Compuestos (C) preferidos son ácidos monocarboxílicos de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono o derivados de los mismos. Derivados adecuados son anhídridos, haluros y ésteres. Como haluros se prefieren los cloruros. Como ésteres se prefieren los ésteres de metilo, ésteres de metilo, mono-, di- y triglicéridos así como mezclas de los mismos.

Los ácidos monocarboxílicos (C) pueden tener residuos de hidrocarburos lineales, ramificados, alicíclicos o aromáticos. Se prefieren ácidos monocarboxílicos lineales (no ramificados), que tienen un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono. Se prefieren ácidos monocarboxílicos de C₁₀ a C₂₂.

10 Como compuesto (C) particularmente se prefiere emplear al menos un ácido monocarboxílicos que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono.

En una modalidad especial, en calidad de compuesto (C) se usa al menos un ácido monocarboxílicos que comprende un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, aislados (no conjugados).

15 Al menos en una parte de los residuos de alqueno de C₈ a C₃₂, los enlaces dobles se encuentran de modo particularmente preferible en relación uno del otro en la posición 1,4 o en la posición 1,4,7. Es decir que los residuos de alqueno se derivan parcial o totalmente de ácidos grasos que presentan los enlaces dobles, en relación uno del otro, en la posición 1,4 o la posición 1,4,7. En el contexto de esta solicitud, con la posición 1,4 y la posición 1,4,7 se describe la posición de los enlaces dobles relativa uno del otro. Se cuenta a partir del grupo carboxilo. El átomo de
20 carbono de enlace doble, del primer enlace doble, que se encuentra más cercano al grupo carboxilo obtiene el número 1. Le sigue el átomo de carbono de enlace doble, del segundo enlace doble, que se encuentra más cercano al grupo carboxilo y, si se encuentra presente, el del tercero. El ácido alfa-linolénico (C₁₇H₂₉COOH) tiene los enlaces dobles en las posiciones absolutas 9, 12 y 15 y, por lo tanto, es un ejemplo de un ácido monocarboxílico con enlaces dobles en la posición 1,4,7-position.

25 Luego, pueden emplearse adicionalmente al menos otro ácido monocarboxílico (C) que comprende un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, conjugados. De esta manera, puede lograrse un curado acelerado de los policarbonatos altamente ramificados de la invención o de los productos para recubrimiento que contienen al menos un policarbonato altamente ramificado según la invención.

30 Como ácido monocarboxílico (C) se prefieren los ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos que existen en la naturaleza. Éstos se presentan en la naturaleza como aceites o grasas en forma de triglicéridos. Pueden emplearse para la preparación de los policarbonatos de la invención en forma del ácido graso libre o de un derivado, especialmente en forma de un mono-, di- o triglicérido.

35 Se prefiere el ácido monocarboxílico (C) seleccionado entre ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de aceite de semilla de algodón, ácidos grasos de aceite de girasol, ácidos grasos de aceite de cártamo, ácidos grasos de aceite de ricino, ácidos grasos de aceite de pescado, ácidos grasos de grasa de coco, ácidos grasos de aceite de palmiste, ácidos grasos de aceite de colza, ácidos grasos de aceite de oiticica, ácidos grasos de aceite de madera (aceite de Tung), ácidos grasos de aceite de ricineno, ácidos grasos de aceite de talloil, ácidos grasos de aceite de amapola, ácidos grasos de aceite de nuez, ácidos grasos de cáñamo y derivados y mezclas de los mismos.
40 Derivados adecuados son anhídridos, haluros, los mono-, di-, y especialmente triglicéridos.

Derivados preferidos de ácido monocarboxílico (C) son aceite de linaza, aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de ricino, aceite de pescado, grasa de coco, aceite de palmiste, aceite de colza, aceite de oiticica, aceite de madera (aceite de Tung), aceite de ricineno, aceite de talloil, aceite de amapola, aceite de nuez, aceite de cáñamo y mezclas de los mismos.

45 Para preparar los policarbonatos de la invención se emplean los ácidos monocarboxílicos (C) o sus anhídridos, haluros o ésteres con alcoholes monohídricos, preferentemente en una cantidad de 10 a 100 % molar, particularmente preferible 30 a 100 % molar, principalmente 50 a 100 % molar, respecto de los moldes de grupos OH de los policarbonatos (P) de partida altamente ramificados que contienen grupos hidroxilo.

50 Para preparar los policarbonatos de la invención se emplean los diglicéridos de ácido monocarboxílico (C) de preferencia en una cantidad de 5 a 50 % molar, particularmente preferible 15 a 50 % molar, principalmente 25 a 50 % molar, respecto de los moldes de grupos OH de los policarbonatos (P) de partida altamente ramificados que contienen grupos hidroxilo.

Para preparar los policarbonatos de la invención se emplean los triglicéridos de ácido monocarboxílico de preferencia en una cantidad de 3,4 a 33 % molar, particularmente preferible de 10 a 33 % molar, principalmente de

16,7 a 33 % molar, respecto de los moles de grupos OH de los policarbonatos (P) de partida altamente ramificados que contienen grupos hidroxilo.

Otros compuestos (C) preferidos son monoalcoholes de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono. Se emplea luego de manera particularmente preferida como compuesto (C) al menos un monoalcohol que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono. En una modalidad especial, como compuesto (C) se emplea al menos un monoalcohol que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono aislados (no conjugados). De modo particularmente preferido, al menos en una parte de los residuos de alqueno de C₈ a C₃₂, los enlaces dobles se encuentran relativos unos de otros en la posición 1,4 o la posición 1,4,7. Luego, pueden emplearse adicionalmente al menos otro monoalcohol (C) que comprende un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles conjugados carbono-carbono. De esta manera puede lograrse curado acelerado de los policarbonatos altamente ramificados según la invención o de los productos para recubrimiento que contienen al menos un policarbonato altamente ramificados según la invención.

Como monoalcoholes (C) se prefieren aquellos que pueden obtenerse mediante reducción de los grupos carboxilo de los ácidos grasos que se dan naturalmente y de las mezclas de ácidos grasos. Con respecto a esto se hace referencia en todo su alcance a los ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos mencionados para el caso de los ácidos monocarboxílicos (C). Los alcoholes grasos insaturados son tensioactivos ampliamente difundidos y comercialmente disponibles. Su preparación se efectúa, por ejemplo, a partir de ésteres de ácido graso insaturados, especialmente de ésteres metílico los de ácido graso. Estos pueden obtenerse de manera habitual a partir de los triglicéridos, por ejemplo mediante disociación a presión en glicerina y ácidos grasos, y a continuación esterificación con metanol. Los ésteres metílico obtenidos de esta manera pueden hidrogenarse selectivamente, por ejemplo, en presencia de catalizadores mixtos que contienen cromo o de zinc (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, editorial Chemie, Weinheim, 5. ed. on CD-ROM (1997), "Fatty Alcohols, 3. Unsaturated Fatty Alcohols"). A manera de alternativa también se logra la reducción selectiva de los grupos carboxilo con sodio de acuerdo con Bouveault y Blanc.

En calidad de componente (C) los alcoholes grasos insaturados se seleccionan entre alcohol palmitoleico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol linólico, alcohol linolenílico, alcohol ricinoleico, alcohol 12-hidroxiestearílico, alcohol gadoleílico, alcohol erucílico y mezclas de los mismos. En la práctica también es posible usar en lugar de los alcoholes grasos insaturados puros, mezclas industriales con homólogos saturados. Estos alcoholes "insaturados en su mayor parte", tienen, por ejemplo, un índice de yodo en el intervalo de 50 a 150. En tal caso, la expresión "insaturados en su mayor parte" debe entenderse de tal manera que al menos 50 % molar de la mezcla de alcohol graso son homólogos insaturados. También es adecuado el uso de mezclas de alcoholes grasos con un contenido de alcoholes grasos insaturados de menos de 50 % molar, tal como en un intervalo de 10 a 49,9 % molar. En este caso resultan luego los llamados "sistemas semi- desecantes".

Otros compuestos (C) preferidos son monoaminas de C₈ a C₃₂ con al menos un doble enlace carbono-carbono. Se utiliza luego de modo particularmente preferido como compuesto (C) al menos una monoamina que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono. En una modalidad especial se emplea como compuesto (C) al menos una monoamina que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, aislados (no conjugados). Al menos en una parte de los residuos de alqueno de C₈ a C₃₂ se encuentran de manera particularmente preferida los enlaces dobles, relativos uno de otro, en la posición 1,4 o la posición 1,4,7. Luego, pueden emplearse adicionalmente al menos otra monoamina (C) que comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono, conjugados. De esta manera puede lograrse un curado acelerado de los policarbonatos altamente ramificados según la invención o de los productos para recubrimiento que contienen al menos un policarbonato altamente ramificado según la invención.

Como monoaminas (C) se prefieren aquellas que pueden obtenerse a partir de ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos que se dan en la naturaleza. Con respecto a esto se hace referencia en su alcance completo a los ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos mencionados previamente para el caso de ácidos monocarboxílicos (C). Las aminas grasas insaturadas pueden obtenerse comercialmente. Su preparación se efectúa, por ejemplo, a partir de nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados mediante reducción en un catalizador adecuado. Los nitrilos de ácido carboxílico se obtienen a partir de ácidos carboxílicos y amoniaco en presencia de catalizadores de hidrogenación. El documento US 4.234.509 describe un procedimiento para la preparación de nitrilos de ácidos grasos y glicerina a partir de triglicéridos correspondientes, especialmente de aceites y grasas naturales. La reducción selectiva del grupo nitrilos de los nitrilos insaturados se logra, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US 4.845.298 mediante reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador de níquel y una carboxamida.

Aminas grasas saturadas preferidas como componente (C) se seleccionan entre palmoleilamina, oleilamina, elaidilamina, petroselinilamina, linolilamina, linolenilamina, ricinolamina, 12-hidroxiestearilamina, gadoleilamina, erucilamina y mezclas de los mismos. En la práctica también es posible emplear mezclas reales con homólogos insaturados en lugar de las aminas grasas saturadas puras.

Se prefiere un procedimiento para producir un policarbonato altamente ramificado para el uso en una dispersión polimérica Pd) de acuerdo con la invención, la cual comprende al menos un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono, en el cual se hace reaccionar

5 a) al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B) con eliminación de alcoholes para dar lugar a un producto de condensación (K),

10 b) el producto de condensación (K) se sigue haciendo reaccionar eliminando alcoholes para dar lugar a un policarbonato (P) altamente ramificado, en cuyo caso al menos una parte de los alcoholes eliminados se retiran de la mezcla de reacción y para la reacción en la etapa b) adicionalmente se emplea al menos un compuesto (C) que tiene un residuo de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono y el cual tiene un grupo funcional reactivos frente a los grupos hidroxilo o grupos carbonato y/o el policarbonato (P) altamente ramificado se hace reaccionar después de la etapa b) con al menos un compuesto (C).

Las etapas a) y b) se realizan preferiblemente como síntesis en un solo recipiente, es decir sin aislamiento del producto de condensación (K).

15 Para la reacción en la etapa b) pueden emplearse además otros alcoholes (denominados B') mono- y trihídricos, diferentes de los compuestos B) y C).

20 La reacción del carbonato (A) con al menos un alcohol (B) y B', si esta presente, se efectúa en el sentido de una transesterificación. En tal caso, con cada etapa de condensación se obtiene un alcohol R^a-OH o R^b-OH correspondiente a los residuos alcoxi de los carbonatos orgánico (A)s empleados de la fórmula R-OC(=O)OR^b. En caso que los alcoholes liberados deban destilarse es ventajoso emplear carbonatos (A) que durante la reacción liberen alcoholes R^a-OH o R^b-OH con un punto de ebullición de menos de 140 °C.

25 Según el procedimiento descrito previamente, mediante la reacción del carbonato (A) con al menos un alcohol (B) y B', si esta presente, se forman policarbonatos (P) altamente ramificados, los cuales (sin reacción con un compuesto (C)) tienen grupos carbonato y dado el caso al menos un grupo hidroxilo de alcohol o grupos hidroxilo y dado el caso al menos un grupo carbonato orgánico. La modificación de los policarbonatos altamente ramificados con residuos de alqueno de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono se efectúa mediante reacción con al menos un compuesto (C).

30 En una modalidad especial del procedimiento según la invención, mediante reacción del carbonato (A) con al menos un alcohol (B) y B', si está presente, se forman policarbonatos (P) altamente ramificados que tienen al menos un grupo hidroxilo de alcohol. Éstos se someten luego a continuación a otra reacción con un compuesto (C) que se selecciona entre ácidos monocarboxílicos de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono o carbono o un derivado de los mismos.

35 Procedimientos adecuados para producir policarbonatos (P) altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo, son conocidos fundamentalmente y se describen, por ejemplo, en el documento WO 2005/026234 y en el documento WO 2006/089940, a los cuales se hace referencia aquí en todo su alcance. Estos policarbonatos (P) altamente ramificados tienen al menos un grupo hidroxilo de alcohol. El término "grupo hidroxilo de alcohol" también comprende en este caso grupos OH enlazados a un compuesto aromático. Los policarbonatos (P) obtenidos en la etapa b) tiene preferiblemente al menos 4, particularmente preferible al menos 5, principalmente al menos 6 grupos hidroxilo de alcohol. La cantidad máxima de grupos hidroxilo por lo regular no es crítica, sin embargo, muchas veces no es mayor que 200. Los policarbonatos proporcionados en la etapa a) preferiblemente tienen 4 a 100, especialmente 5 a 80 y más especialmente 6 a 50 grupos hidroxilo de alcohol.

40 Los policarbonatos (P) altamente ramificados que contienen grupos hidroxilo, que pueden obtenerse en la etapa b), tienen preferentemente un índice de OH (determinados según DIN 53240) de al menos 20 mg de KOH/g, particularmente preferible de al menos 50 mg de KOH/g de polímero y muy particularmente preferible de al menos 100 mg de KOH/g de polímero.

45 Los policarbonatos (P) altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo, proporcionados en la etapa b), pueden tener, además de los grupos hidroxilo de alcohol y los grupos carbonato que resultan durante la síntesis, otros grupos funcionales. En una modalidad especial, los policarbonatos (P) proporcionados en la etapa b) tienen al menos 1, especialmente al menos 2 y más especialmente al menos 4 otros grupos funcionales. La cantidad máxima de estos otros grupos funcionales no es crítica por lo regular. Sin embargo esta es por lo regular de no más de 200, especialmente de 1 a 100, más especialmente de 2 a 80 y aún más especialmente de 6 a 50.

50 Los otros grupos funcionales (opcionales) que pueden tener policarbonatos de partida altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo, proporcionados en la etapa b), se seleccionan de preferencia, independientemente entre sí, entre -COOH, -COOR^x, -CONH₂, -CONHR, -NH₂, -NHR o -SO₃H con R^x = H, alquilo, cicloalquilo o arilo.

Etapas a) y b)

Los productos de condensación (K) no poliméricos, obtenidos en la etapa a) preferiblemente no se aíslan y reaccionan según la invención preferiblemente a nivel intermolecular mientras se forman productos de policondensación (P) altamente funcionales, también llamados en lo sucesivo productos de policondensación (P).

5 La reacción en la etapa a) y en la etapa b) puede efectuarse a temperaturas iguales o diferentes. Por ejemplo, la temperatura en la etapa b) puede ser mayor que en la etapa a) a fin de lograr llevar a cabo completamente la reacción de condensación. Es posible una modificación de temperatura escalonada o sucesiva.

La reacción en la etapa a) se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 250 °C, particularmente preferible de 60 a 200 °C.

10 La reacción en la etapa b) se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0 a 250 °C, particularmente preferible de 60 a 200 °C.

La reacción se efectúa preferiblemente en sustancia o en solución. Esto es válido en términos generales para la etapa a) y la etapa b). En este caso pueden usarse en términos generales todos los solventes que sean inertes frente a los reactivos respectivos. Preferiblemente se usan solventes orgánicos tales como, por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, cloro benceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

15 En una modalidad preferida se realiza la reacción de condensación en sustancia. El alcohol (R^a-OH o R^b-OOH) alifático o aromático que se libera puede retirarse por medio de destilación de la mezcla de reacción para acelerar la reacción. El retiro del alcohol mediante destilación se efectúa preferiblemente en la etapa b). La destilación puede efectuarse dado el caso a presión reducida.

20 La reacción en la etapa b) se efectúa preferiblemente en un intervalo de presión de 0,1 mbar a 20 bar, particularmente preferible de 1 mbar a 5 bar.

Las reacciones en las etapas a), b) y después de la etapa b) puede realizarse en reactores o cascadas de reactores habituales para éstas. Las reacciones pueden hacerse operar en modo de lotes, de modo semicontinuo o continuo.

25 Para acelerar la reacción también pueden añadirse catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalino, preferiblemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, zirconio o bismuto, además los llamados catalizadores de doble cianuro de metal (DMC), tales como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 03/029240, WO 03/029325 y WO 03/014186.

30 Como catalizadores preferiblemente se usan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de potasio, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.

La adición del catalizador se efectúa en términos generales en una cantidad de 50 a 10000 ppm en peso, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso, con base en la cantidad de alcohol o mezcla de alcohol empleada.

35 Los catalizadores usados en la etapa a), b) y después de la etapa b) pueden ser iguales o diferentes.

Es posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante la adición del catalizador adecuado como también mediante la elección de una temperatura adecuada.

40 Además, también es posible ajustar el peso molecular medio del polímero (P) por medio de la composición de los componentes de partida por medio de la duración de reacción y/o conversión de reacción. En tal caso, para determinar la conversión real, por ejemplo, el alcohol formado se retira continuamente mediante destilación de la mezcla de reacción y se determina la cantidad retirada de alcohol. La reacción en la etapa b) preferiblemente se termina después de que 20 a 90 %, de preferencia 30 a 80 % de la cantidad de alcohol obtenida en el caso de una conversión completa se retira de la mezcla de reacción.

45 Para terminar la reacción de policondensación intermolecular existen diferentes posibilidades. A manera de ejemplo, la temperatura puede reducirse a un intervalo en el cual la reacción queda en reposo y el producto (K) o el policarbonato de partida altamente ramificado es estable durante el almacenamiento. Tal como se describió previamente, el policarbonato de partida altamente ramificado, que contienen grupos hidroxilo, proporcionados de esta manera, puede aislarse si se desea antes de la otra reacción después del paso b) y someterse a una puesta a término y/o una purificación. Preferiblemente después de la terminación de la reacción, la mezcla de reacción se
50 utiliza sin aislar para otra reacción después de la etapa b). Las etapas a), b) y luego de la etapa b) se realizan entonces preferiblemente en el sentido de una reacción en un solo recipiente. Para este propósito, a la mezcla de

reacción enfriada se añade al menos un ácido monocarboxílico de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono y se realiza la otra reacción.

5 Los productos de condensación (K) o policarbonatos (P) altamente ramificados que se han producido a una temperatura elevada son estables a temperatura ambiente habitualmente durante un largo período de tiempo. Los policarbonatos (P) altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo, preparados de acuerdo con el procedimiento antes descrito (etapa b)) pueden aislarse por lo tanto, según se desee, antes de la otra reacción a continuación y pueden someterse a un tratamiento y/o a una purificación de acuerdo con procedimientos habituales, conocidos por el experto en la materia. Por lo regular, los policarbonatos (P) altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo, contenidos en la mezcla de reacción entre carbonato (A) y alcohol (B) (y dado el caso otros componentes) pueden emplearse sin aislamiento para otra reacción para la introducción de los residuos de alqueno. Las etapas a), b) y la siguiente a la etapa b) pueden realizarse de acuerdo con una modalidad preferida en el sentido de una reacción en un solo recipiente.

15 Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) (es decir, policarbonatos altamente ramificados, que contienen grupos hidroxilo) con diferentes estructuras que tienen ramificaciones pero no tienen reticulaciones. La cantidad de los grupos hidroxilo de los productos de policondensación (P) resulta en este caso de la naturaleza de los productos de condensación (K) empleados y del grado de policondensación.

20 La preparación de los policarbonatos de la invención en la etapa b) puede efectuarse mediante esterificación de una manera conocida per se. Procedimientos adecuados se describen detalladamente, en Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, editorial Chemie Weinheim, 4. Edición (1980), volumen 19, páginas 61 y siguientes o en H. Wagner y H. F. Sarx, "Lackkunstharze", editorial Carl Hanser Verlag, Múnich (1971), páginas 86 - 152.

La reacción en el paso b) se efectúa de preferencia en presencia de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, helio o argón.

25 La reacción a continuación de la etapa b) puede efectuarse dado el caso en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador habitual de esterificación. Los catalizadores incluyen, por ejemplo, ácidos, bases, sales de los mismos o compuestos de metal de transición. Catalizadores de esterificación adecuados son los mencionados previamente, a los cuales se hace referencia aquí en todo su alcance. Como catalizadores de esterificación también son adecuados los compuestos de fósforo (I), tales como ácido fosfínico (ácido hipofosfórico) o sales del ácido de fósforo (I) (fosfinatos, hipofosfitos). Como catalizadores de esterificación son adecuados además titanatos, preferiblemente ortotitanatos de tetraalquilo, digitalmente titanato de tetrakisopropilo y titanato de tetrabutilo.

30 La cantidad del catalizador para la reacción a continuación de la etapa b) es en general de 50 a 10 000 ppm en peso, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso, respecto de la cantidad total del policarbonato empleado y del ácido monocarboxílico.

35 La reacción a continuación de la etapa b) se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 a 300 °C, particularmente preferible en el intervalo de 120 a 260 °C.

La reacción a continuación de la etapa b) puede efectuarse también elevando continuamente o de manera escalonada la temperatura.

40 De preferencia, el producto de condensación de bajo peso molecular (agua o alcohol en caso de transesterificación), formado durante la reacción a continuación de la etapa b), se retira continuamente de la mezcla de reacción. La remoción del producto de condensación con bajo peso molecular se efectúa de preferencia mediante destilación. Adicionalmente puede emplearse un agente de arrastre tal como tolueno o xileno.

45 El control del índice de hidroxilo y del índice ácido de los policarbonatos según la invención puede efectuarse mediante el tipo de reactivos empleados (especialmente de su equivalente de hidroxilo y de ácido carboxílico), la estequiometría de los reactantes empleados y/o la duración de la reacción de esterificación. Por lo regular, de esta manera se realiza la policondensación bajo control analítico hasta que se alcanzan valores planificados para el índice de hidroxilo y de ácido. El peso molecular de los policarbonatos según la invención puede determinarse de modo analítico, por ejemplo mediante GPC.

También son objeto de la invención los policarbonatos que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento descrito previamente.

50 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usado según la invención tienen preferiblemente un peso molecular M_n medio en número en el intervalo de 700 a 50 000 g/mol.

Los policarbonatos altamente ramificados según la invención y usados según la invención tienen preferiblemente un peso molecular M_w medio en peso en el intervalo de 1000 a 100 000 g/mol.

Los policarbonatos altamente ramificados según la invención y usados según la invención tienen preferiblemente un índice ácido (determinado de acuerdo con DIN 53402, ISO 2114) en el intervalo de 0 a 100 mg KOH/g de polímero, particularmente preferible de 0 a 50 mg KOH/g de polímero.

5 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados según la invención tienen de preferencia un índice de OH (determinado de acuerdo con DIN 53240) en el intervalo de al menos 20 mg KOH/g de polímero, preferiblemente de al menos 50 y particularmente preferible de al menos 100 mg KOH/g de polímero.

10 En otra modalidad, los policarbonatos altamente ramificados de la invención y usados según la invención pueden contener otros grupos funcionales, aparte de los grupos funcionales ya obtenidos mediante la reacción. En tal caso, en la etapa b) la funcionalización puede efectuarse durante una reacción, que va a continuación de la etapa b), con un componente (C), o después de ésta.

Si, antes o durante la etapa b), se añaden componentes que tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales aparte de los grupos hidroxilo o carbonato, entonces se obtiene un polímero de policarbonato con funcionalidades diferentes de los grupos carbonato o hidroxilo, distribuidos de manera aleatoria.

15 Este tipo de efecto puede lograrse, por ejemplo, añadiendo compuestos durante la policondensación los cuales tienen, además de los grupos hidroxilo o los grupos carbonato, otros grupos funcionales o elementos funcionales como grupos mercaptano, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos de éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, residuos de arilo o residuos de alquilo de cadena larga. Para modificar por medio de grupos carbamato, pueden utilizarse, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-amino-
20 etoxi)etanol o productos superiores de alcoxilación del amoníaco, 4-hidroxi piperidina, 1-hidroxi etil piperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroxi metil)aminometano, tris(hidroxi etil)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforondiamina.

25 Para la modificación con grupos mercaptanos pueden emplearse, por ejemplo, mercaptoetanol o tioglicerina. Los grupos amino pueden generarse, por ejemplo, mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N, N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden generarse, por ejemplo, incorporando poliéteroles difuncionales o polifuncionales durante la condensación. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga pueden incorporarse residuos de alquilo de cadena larga; la reacción con alquilo- o arilo-diisocianatos genera policarbonatos que tienen grupos alquilo, arilo y uretano.

30 Una funcionalización subsiguiente puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato altamente ramificado obtenido en la etapa b) o a continuación de la etapa b) con un reactivo de funcionalización el cual puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato del policarbonato. En este caso, sin embargo, siempre se cumple la condición de que los policarbonatos altamente ramificados de la invención comprenden al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono, tal como se ha definido previamente.

35 Los grupos hidroxilo pueden modificarse, por ejemplo, añadiendo moléculas que contienen grupos ácidos o grupos de isocianato (que se diferencian del ácido monocarboxílico de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono, o sus derivados, empleado en la etapa b)). A manera de ejemplo, los policarbonatos que contienen grupos ácidos pueden obtenerse mediante reacción con anhídrido cíclicos.

40 Además, los policarbonatos altamente funcionales, que contienen grupos hidroxilo, también pueden convertirse en policarbonatos-poliéterpolioles altamente funcionales mediante reacción con óxidos de alqueno, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno.

Dispersión polimérica Pd)

45 Tal como se enunció antes, es objeto de la invención una dispersión polimérica Pd) acuosa que comprende un polímero en emulsión de al menos un monómero M) α,β -etilénicamente insaturado y al menos un policarbonato altamente ramificado que comprende al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono. Respecto de policarbonatos altamente ramificados adecuados y preferidos se hace referencia en todo su alcance a los enunciados anteriores.

50 Preferiblemente la dispersión polimérica Pd) acuosa contiene al menos un policarbonato altamente ramificado según la invención en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso, particularmente preferible de 0,5 a 20 % en peso, principalmente de 1,0 a 10 % en peso, respecto del contenido de sólidos totales de la dispersión polimérica Pd) acuosa (es decir, x % del policarbonato altamente ramificado de la invención, y % de fracciones no volátiles de la dispersión polimérica Pd), en cuyo caso $x + y = 100$).

Para producir la dispersión polimérica Pd) se emplea al menos un monómero M) α,β -etilénicamente insaturado el cual se selecciona de preferencia entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes de C_1 - C_{20} , compuestos vinilo-aromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos de C_1 -

5 C₃₀, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforos, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos de C₂-C₃₀, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C₂-C₃₀, los cuales tienen un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinilolactamas, compuestos de N-viniloamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales tienen un grupo amino primario o secundario, N,N-dialiloaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, ésteres de vinilo, monoolefinas de C₂-C₈, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados, poliéter(met)acrilatos, monómeros que tienen grupos urea y mezclas de los mismos.

15 Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₂₀ (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec.-butilo, (met)acrilato de ter.-butilo, etacrilato de ter.-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

Como compuestos aromáticos se prefieren estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno y particularmente preferible estireno.

25 Ésteres adecuados de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀ son, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático y mezclas de los mismos.

Nitrilos etilénicamente insaturados adecuados son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Haluros de vinilo y haluros de vinilideno adecuados son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

30 Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y ácidos sulfónicos adecuados o sus derivados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, los hemiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferiblemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo éster monometílico de ácido maleico, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. Se prefieren, por ejemplo, ácidos estirenosulfónicos tales como ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metales alcalino-térreos o alcalinos de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio. Particularmente se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

40 Ejemplos de monómeros que contienen fósforos son, por ejemplo, ácido vinilofosfónico y ácido alilofosfónico. También son adecuados los mono- y die ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente los monoésteres. También son adecuados los diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico que se esterifica sencillamente con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente de manera sencilla con un alcohol distinto del mismo, por ejemplo un alcohol. (Met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados para estos ésteres son los mencionados como monómeros separados a continuación, principalmente (met)acrilato de 2-hidroxi-2-etilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-3-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-4-butilo, etc. Monómeros correspondientes de éster de dihidrofosfato comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tales como (met)acrilato de 2-fosfo-2-etilo, (met)acrilato de 2-fosfo-3-propilo, (met)acrilato de 3-fosfo-3-propilo, (met)acrilato de fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxi-2-propilo. También son adecuados los ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tales como $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ y $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(O)(OH)_2$, donde n significa 1 a 50. También son adecuados propionatos de fosfoalquilo, maleato de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros adecuados que contienen grupos de fósforo se encuentran descritos en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, a los cuales se hace referencia aquí.

Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos de C₂-C₃₀ son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxi-2-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-2-etilo, etacrilato de 2-hidroxi-2-etilo, acrilato de 2-hidroxi-3-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-3-propilo, acrilato de 3-hidroxi-3-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-3-propilo, acrilato de

3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, etc.

Amidas primarias adecuadas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo son amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(ter.-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, N-etilhexil(met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil(met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitil(met)acrilamida, N-heptadecil(met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-araquinil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignoceril(met)acrilamida, N-cerotinil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-palmitoleinil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida.

N-vinilolactamas adecuadas y sus derivados son, por ejemplo, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama, etc.

Compuestos de N-viniloamida de cadena abierta adecuados son, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida.

Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo.

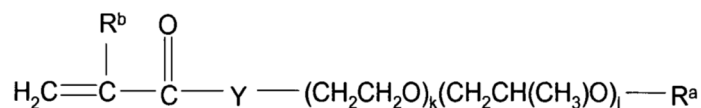
Amidas adecuadas de ácido mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas que tienen al menos un grupo Amino primario o secundario son N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc.

Monómeros M) adecuados son además N,N-dialiloaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sales de adición de ácido y productos de cuaternización. En este caso alquilo significa de preferencia alquilo de C_1 - C_{24} . Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, tales como los cloruros y bromuros.

Monómeros M) adecuados son también heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, tales como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo, tales como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de las mismas.

Monoolefinas de C_2 - C_8 adecuadas e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados son, por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, isopreno, butadieno, etc.

Poliéter(met)acrilatos adecuados son compuestos de la fórmula general (E)



(E)

en la cual

la secuencia de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

k y l, independientemente entre sí, significan un número entero de 0 a 100, y la suma de k y l es de al menos 3,

R^a significa hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{30} , cicloalquilo de C_5 - C_8 o arilo de C_6 - C_{14} ,

R^b significa hidrógeno o alquilo de C_1 - C_8 ,

Y significa O o NR^c , en cuyo caso R^c significa hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{30} o cicloalquilo de C_5 - C_8 .

k significa preferiblemente un número entero de 3 a 50, principalmente 4 a 25. l significa preferiblemente un número entero de 3 a 50, principalmente 4 a 25.

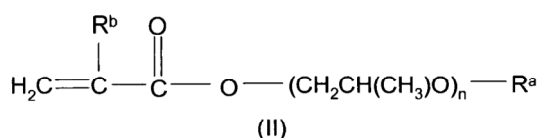
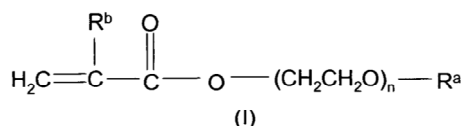
R^a en la fórmula (E) significa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo.

- 5 R^b significa preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo o n-hexilo, principalmente significa hidrógeno, metilo o etilo. R^o particularmente preferible significa hidrógeno o metilo.

En la fórmula (A) Y significa preferiblemente O.

- 10 En una modalidad especial, en la polimerización emulsión por radicales libres para la producción de Pd) se utiliza al menos un poliéter(met)acrilato. Este se emplea luego preferiblemente en una cantidad de hasta 25 % en peso, preferiblemente de hasta 20 % en peso, respecto del peso total de los monómeros M). Particularmente de preferencia para la polimerización en emulsión se emplea 0,1 hasta 20 % en peso, preferiblemente 1 a 15 % en peso de al menos un poliéter(met)acrilato. Poliéter(met)acrilatos adecuados son, por ejemplo, los productos de policondensación de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados, previamente mencionados, y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácido con poliéteroles. Los poliéteroles adecuados pueden prepararse
15 fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epíclorhidrina con una molécula iniciadora tal como agua o un alcohol de cadena corta R^a-OH. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, alternándose sucesivamente o como mezclas. Los poliéteracrilatos pueden utilizarse solos o en mezcla para producir los polímeros en emulsión usados según la invención.

- 20 La dispersión polimérica Pd) contiene incorporado al polímero preferiblemente al menos un poliéter(met)acrilato, el cual se selecciona entre compuestos de las fórmulas generales I o II o mezclas de los mismos



En las cuales

n significa un número entero de 3 a 15, preferentemente 4 a 12,

- 25 R^a significa hidrógeno, alquilo de C₁-C₂₀, cicloalquilo de C₅-C₈ o arilo de C₆-C₁₄,

R^b significa hidrógeno o metilo.

Poliéter(met)acrilatos adecuados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo en forma de productos diferentes de la denominación Bisomer[®] de Laporte Performance Chemicals, Reino Unido. Estos incluyen, por ejemplo, Bisomer[®] MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipolietilenglicol.

- 30 De acuerdo con otra modalidad preferida en la polimerización en emulsión por radicales libres de Pd) no se emplea poliéter(met)acrilato.

- 35 En otra modalidad especial, en la polimerización en emulsión por radicales libres, para la preparación de Pd) se emplea al menos un monómero que tienen grupos urea. Este se emplea preferiblemente en una cantidad de hasta 25 % en peso, preferiblemente de hasta 20 % en peso respecto del peso total de los monómeros M). Particularmente se prefiere utilizar 0,1 hasta 20 % en peso, principalmente 1 a 15 % en peso de al menos un monómero que tienen grupos urea para la polimerización en emulsión. Monómeros adecuados que tienen grupos urea son, por ejemplo, N-vinil- o N-alilurea o derivados de la imidazolidin-2-ona. Estos incluyen N-vinil- y N-alilimidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acriloxietil)imidazolidin-2-ona (= 2-ureido(met)acrilato), N-[2-((met)acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona, etc.

- 40 Monómeros preferidos que tienen grupos urea son N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. Particularmente se prefiere N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

5 Monómeros de vinilo adecuados con grupos reticuladores son (met)acrilatos de alilo, glicidilo o hidroxialquilo, acetoacetoxiésteres, acetoacetoxiamidas, monómeros de vinilo funcionalizados con ceto y aldehído. Amidas que contienen grupos ceto y monómeros de (met)acrilato funcionalizados con silano. Se prefieren diacetonaacrilamida, acetoacetoxietilacrilato y acetoacetoxietilmetacrilato (AAEM). Estos monómeros de vinilo son capaces de reaccionar con un reticulador que tienen grupos funcionales, los cuales son capaces de reaccionar con un grupo reticulador, complementario a los mismos, del monómero de vinilo. Reticuladores adecuados son, por ejemplo, dihidrazidas como dihidrazida de ácido adípico (ADDH), etc.

De acuerdo con otra modalidad preferida, en la polimerización en emulsión por radicales libres para preparar Pd) no se emplea un monómero que tenga grupos urea.

10 Los monómeros M) mencionados previamente pueden emplearse individualmente, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros.

15 Para la polimerización en emulsión preferiblemente se emplea al menos 40 % en peso, particularmente preferible al menos 60 % en peso, principalmente al menos 80 % en peso, respecto del peso total de los monómeros M), de al menos un monómero M1), que se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₂₀, compuestos vinilo aromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno y mezclas de los mismos (monómeros principales). Para la polimerización en emulsión, los monómeros M1) se utilizan preferiblemente en una cantidad de hasta 99,9 % en peso, particularmente preferible hasta 99,5 % en peso, principalmente hasta 99 % en peso, respecto del peso total de los monómeros M).

20 Los monómeros principales M1) se seleccionan de preferencia entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec.-butilo, (met)acrilato de ter.-butil, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de etilhexilo, estireno, 2-metilestireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno y mezclas de los mismos.

25 Adicionalmente a al menos un monómero principal M1), en la polimerización en emulsión por radicales libres para producir Pd) pueden emplearse al menos otro monómero M2) que se presenta generalmente en menor medida (submonómeros). Para la polimerización en emulsión se emplean preferiblemente hasta 60 % en peso, particularmente preferible hasta 40 % en peso, principalmente hasta 20 % en peso, respecto del peso total de los monómeros M) de al menos un monómero M2) que se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y hemiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀, (met)acrilamidas de hidroxialquilo de C₁-C₁₀, poliéter(met)acrilatos, monómeros que tienen grupos urea, (met)acrilatos de acetoacetoxialquilo, (met)acrilamidas de acetoacetoxialquilo y mezclas de los mismos. Siempre que estén presentes, para la polimerización en emulsión los monómeros M2) se emplean preferentemente en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, particularmente preferible de al menos 0,5 % en peso, principalmente de al menos 1 % en peso, respecto del peso total de los monómeros M).

35 Para la polimerización en emulsión particularmente se emplean 0,1 hasta 60 % en peso, preferiblemente 0,5 a 40 % en peso, principalmente 0,1 a 20 % en peso de al menos un monómero M2). Los monómeros M2) se seleccionan especialmente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxietilmetacrilamida, monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol), metacrilato de 2-ureido, metacrilato de acetoacetoxietilo y mezclas de los mismos.

Combinaciones de monómeros particularmente adecuadas para el procedimiento de la invención se listan a continuación:

45 (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀ y mezclas de los mismos, especialmente acrilato de etilhexilo, metacrilato de metilo;

acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo;

acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo.

Mezclas de al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ y al menos un compuesto viniloaromático, especialmente

acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, estireno;

50 acrilato de n-butilo, estireno;

acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, estireno;

acrilato de etilhexilo, estireno;

acrilato de etilhexilo, metacrilato de metilo, estireno.

Mezclas de al menos un compuesto viniloaromático y al menos una olefina, seleccionada entre monoolefinas de C₂-C₈ y de hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados, especialmente estireno, butadieno.

Las combinaciones de monómeros particularmente adecuadas, mencionadas previamente, pueden contener además cantidades pequeñas de otros monómeros M₂). Éstos se seleccionan preferiblemente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, monometacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de 2-ureído, metacrilato de acetoacetoxietilo y mezclas de los mismos.

En la preparación de dispersiones poliméricas según la invención pueden emplearse al menos un reticulador adicionalmente a los monómeros M) previamente mencionados. Los monómeros que poseen una función reticuladora son compuestos que tienen en la molécula al menos dos enlaces dobles, no conjugados, etilénicamente insaturados, capaces de polimerizarse. Una reticulación también puede efectuarse, por ejemplo, por medio de grupos funcionales que pueden someterse a una reacción química de reticulación con grupos funcionales complementarios a los mismos. En tal caso, los grupos complementarios pueden enlazarse ambos al polímero en emulsión. Para la reticulación pueden emplearse un agente reticulador, el cual es capaz de someterse a una reacción química de reticulación con grupos funcionales del polímero en emulsión.

Reticuladores adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, éteres de alilo o ésteres de vinilo de alcoholes al menos dihidricos. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de fundamento pueden en tal caso eterificarse o esterificarse de manera total o parcial; pero los reticuladores contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de los alcoholes que sirven de fundamento son alcoholes dihidricos tales como 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 2,3-butandiol, 1,4-butandiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentandiol, 1,5-pentandiol, 1,2-hexandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, 1,2-dodecandiol, 1,12-dodecandiol, neopentilglicol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,2-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, monoéster de ácido hidroxipiválico-neopentilglicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares respectivamente de 200 a 10 000. Además de los Homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden emplearse copolímeros en bloques de óxido de etileno o de óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes que sirven de fundamento con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido cianúrico, sorbitán, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Obviamente también pueden emplearse los alcoholes polihídricos después de reacción con óxido de etileno o con óxido de propileno como los etoxilados o propoxilados correspondientes. Los alcoholes polihídricos también pueden convertirse en los éteres de glicidilo correspondientes mediante reacción con epíclorhidrina.

Otros reticuladores adecuados son los ésteres de vinilo o los ésteres de alcoholes monohídricos insaturados con ácidos carboxílicos de C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitropentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. Pero también pueden esterificarse los alcoholes monohídricos, insaturados con ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros reticuladores adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihídricos ya descritos, por ejemplo del ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

Como reticuladores son adecuados además los hidrocarburos de cadena recta o ramificados, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos que disponen de al menos dos enlaces dobles que no pueden estar conjugados en los hidrocarburos alifáticos, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20 000.

Como reticuladores también son adecuadas las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de aminas al menos difuncionales. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Asimismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácidos carboxílicos al menos dibásicos, tales como se han descrito previamente.

Como reticuladores también son adecuadas trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro de trialilmetilamonio o metilsulfato de trialilmetilamonio.

5 También son adecuados compuestos de N-vinilo de derivados de urea, amidas al menos difuncionales, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico (tartaramida), por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros reticuladores adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Obviamente también pueden emplearse mezclas de los compuestos previamente mencionados. Preferiblemente se emplean reticuladores hidrosolubles.

10 Además, incluidos entre los monómeros que se reticulan se encuentran también aquellos que, además de un enlace doble etilénicamente insaturados, también tienen un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo ceto o un grupo oxirano, que pueden reaccionar con un reticulador añadido. Los grupos funcionales son preferiblemente grupos ceto o aldehído. Los grupos ceto o aldehídos se enlazan preferentemente al polímero mediante copolimerización de compuestos etilénicamente insaturados, copolimerizables, con grupos ceto o de aldehído. Compuestos adecuados de este tipo son acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono en el residuo de alquilo, formilestireno, (met)acrilato de alquilo con uno o 15 dos grupos ceto o aldehído, o un grupo aldehído y un grupo ceto en el residuo de alquilo, en cuyo caso el residuo de alquilo comprende preferentemente en total 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo (met)acriloxialquilpropanal, tal como se encuentran descritos en el documento DE-A-2722097. Además también son adecuadas N-oxoalquil(met)acrilamidas, tal como se conocen a partir de los documentos US-A-4226007, DE-A-2061213 o DE-A-20 2207209. Particularmente se prefieren (met)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y principalmente diacetonaacrilamida. Los reticuladores son preferentemente compuestos con al menos dos grupos 20 funcionales, principalmente 2 a 5 grupos funcionales que pueden someterse a una reacción de reticulación con los grupos funcionales del polímero, especialmente los grupos ceto o aldehído. Estos incluyen, por ejemplo, grupos hidrazida, hidroxilamina, o éter de oxima en calidad de grupos funcionales para la reticulación de los grupos ceto o aldehído. Compuestos adecuados con grupos hidrazida son, por ejemplo, hidrazidas de ácido policarboxílico con un peso molar de hasta 500 g/mol. Compuestos de hidrazida particularmente preferidos son hidrazidas de ácido dicarboxílico preferiblemente con 2 a 10 átomos de C. Estas incluyen, por ejemplo, hidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido 25 adípico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico y/o dihidrazida de ácido isoftálico. De particular interés son: dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. Compuestos adecuados con grupos de hidroxilamina o de éter de oxima se mencionan, por ejemplo, en el documento WO 93/25588.

35 El componente reticulador se emplea preferentemente en una cantidad de 0,0005 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 2,5 % en peso, principalmente de 0,01 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros (incluido el reticulador) empleados para la polimerización.

Una modalidad especial se refiere a dispersiones poliméricas Pd) que no contienen reticuladores incorporados al polímero.

40 La polimerización por radicales libres de la mezcla de monómeros en M) puede efectuarse en presencia de al menos un regulador. Los reguladores se emplean preferentemente en una cantidad de 0,0005 a 5 % en peso, particularmente preferible de 0,001 a 2,5 % en peso y principalmente de 0,01 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización.

45 Como reguladores (reguladores de polimerización) se denominan en general compuestos que tienen altas constantes de transferencia. Los reguladores aceleran las reacciones de transferencia de cadena y provocan con esto una reducción del grado de polimerización de los polímeros resultantes sin afectar la velocidad total de reacción. Entre los reguladores pueden distinguirse reguladores monofuncionales, difuncionales o polifuncionales, dependiendo del número de grupos funcionales en la molécula que son capaces de conducir a una o más reacciones de transferencia de cadena. Los reguladores adecuados se describen de manera completa, por ejemplo, por parte de K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3. Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, paginas II/81 - II/141.

50 Como reguladores son adecuados, por ejemplo, Aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído.

En calidad de reguladores también pueden emplearse: ácido fórmico, sus sales o ésteres tales como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfatos de hidroxilamonio y fosfato de hidroxilamonio.

55 Otros reguladores adecuados son compuestos de halógeno, por ejemplo haluros de alquilo como tetracloroetano, cloroformo, bromodiclorometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuestos de bencilo tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

Otros reguladores adecuados son compuestos de alilo tales como, por ejemplo, alcohol alílico, éteres de alilo funcionalizados tales como etoxilato de alilo, éteres de alquilalilo o éteres de glicerina monoalilo.

Como reguladores se emplean preferiblemente compuestos que contienen azufre en forma enlazada.

5 Compuestos de este tipo son, por ejemplo, hidrosulfitos inorgánicos, disulfitos y ditionitas o sulfuros, disulfuros, polisulfuros orgánicos, óxidos de azufre y sulfonas. Estos incluyen di-n-butilsulfuro, di-n-octilsulfuro, difenilsulfuro, tioglicol, etiltioetanol, diisopropildisulfuro, di-n-butildisulfuro, di-n-hexildisulfuro, diacetildisulfuro, dietanolsulfuro, di-t-butiltrisulfuro, dimetilsulfóxido, dialquilsulfuro, dialquildisulfuro y/o diarilsulfuro.

10 En calidad de reguladores de polimerización también son adecuados los tioles (compuestos que contienen azufre en forma de grupos SH, también denominados mercaptanos). Como reguladores se prefieren mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, alcoholes de mercaptano y/o ácidos carboxílicos de mercaptano. Ejemplos de estos compuestos son tioglicolatos de alilo, tioglicolato de etilo, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercapto acético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmcaptanos tales como n-butilmcaptano, n-hexilmcaptano o n-dodecilmcaptano.

15 Ejemplos de reguladores difuncionales que contienen dos átomos de azufre en forma enlazada, son tioles difuncionales como, por ejemplo, ácido dimercaptopropansulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetanol, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, etilenglicol-bistioglicolatos y butandiol-bis-tioglicolato. Ejemplos de reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma enlazada. Ejemplos de estos son
20 mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales

Todos los reguladores mencionados pueden emplearse individualmente o en combinación entre sí. Una modalidad especial se refiere a dispersiones poliméricas Pd) que se producen mediante polimerización en emulsión por radicales libres sin adición de un regulador.

25 Para producir el polímero, los monómeros pueden polimerizarse con ayuda de iniciadores que forman radicales libres.

30 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos de peróxido y/o azoicos habituales para esto, por ejemplo peroxodisulfatos de alquilo o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano) o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas mezclas de estos iniciadores.

35 Como iniciadores también pueden emplearse sistemas iniciadores de reducción/oxidación (= Red/Ox). Los sistemas iniciadores redox se componen al menos de un agente de reducción casi siempre inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. Los componentes de oxidación son, por ejemplo, iniciadores ya mencionados previamente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino de ácido sulfuroso como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales de metal alcalino de ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos tales como
40 bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden utilizarse conjuntamente con compuestos metálicos solventes cuyos componentes metálicos pueden estar presentes en varios grados de oxidación. Sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de tert-butilo /ácido hidroximetanosulfínico - Na. Los componentes
45 individuales, por ejemplo, los componentes de reducción, también pueden ser mezclas; por ejemplo, una mezcla de las sales de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, respecto de todos los monómeros que van a polimerizarse. Varios iniciadores diferentes también pueden usarse en la polimerización en emulsión.

50 La preparación de la dispersión polimérica Pd) se efectúa habitualmente en presencia de al menos un compuesto tensoactivo. Una descripción detallada de coloides de protección adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Sustancias macromoleculares (Makromolekulare Stoffe), editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Emulsionantes adecuados también se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial
55 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Como emulsionantes también son adecuados los emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Como sustancias tensioactivas se emplean preferiblemente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentren habitualmente por debajo de aquellos de los coloides de protección.

5 Emulsionantes no iónicos útiles son emulsionantes no iónicos, aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grados de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄-C₁₀), etoxilados de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 100, residuo de alquilo: C₈-C₃₆) así como homo- y copolímeros de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Estos pueden contener las unidades de óxido de alquilo incorporadas al polímero distribuidas de manera aleatoria o en forma de bloques. Son bien adecuados por ejemplo los copolímeros en bloque de EO/PO. Se emplean preferiblemente etoxilados de alcanoles de cadena larga (residuo de alquilo C₁-C₃₀, grado medio de etoxilación 5 a 100) y entre éstos particularmente se prefieren aquellos con un residuo de alquilo de C₁₂-C₂₀ lineal y un grado medio de etoxilación de 10 a 50, así como mono alquilfenoles etoxilados.

15 Emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales de metal alcalino y de amonio de sulfato de alquilo (residuo de alquilo: C₈-C₂₂), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de EO: 2 a 50, residuo de alquilo: C₁₂-C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilosulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alquilarilosulfónicos (residuo de alquilo: C₉-C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-thieme-verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 - 208). Como emulsionantes aniónicos también son adecuados éteres de ácido bis(fenilosulfónico) o sus sales de metal alcalino o de amonio, los cuales tienen un grupo alquilo de C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos. Estos compuestos son conocidos en términos generales, por ejemplo del documento US-A-4.269.749, y se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

20 Emulsionantes catiónicos adecuados son preferiblemente haluros de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de N-alquil (de C₆-C₂₀)- piridinas, -morfolinas o -imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

25 La cantidad de emulsionantes en términos generales es de aproximadamente 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, respecto de la cantidad de monómeros que van a polimerizarse.

30 Los policarbonatos altamente ramificados de la invención por lo regular son dispersables en agua. Con una excepción a esto, son policarbonatos altamente ramificados no dispersables en agua aquellos que se han sometido a una reacción análoga de polímero con grupos hidrófugos. En una modalidad especial los policarbonatos altamente ramificados son adecuados para la producción de una dispersión polimérica Pd) sin el empleo de sustancias tensioactivas, tales como emulsionantes, coloides de protección o monómeros con grupos de dispersión activa.

35 La polimerización se efectúa en términos generales a temperaturas en un intervalo de 0 a 150 °C, preferiblemente de 20 a 100 °C, particularmente preferible de 30 a 95 °C. La polimerización se efectúa preferentemente a presión atmosférica aunque es posible también una polimerización a presión elevada, por ejemplo la presión propia de los componentes usados para la polimerización. En una modalidad adecuada la polimerización se efectuó en presencia de al menos un gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o argón.

40 El medio de polimerización puede componerse tanto de sólo agua como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol. Preferiblemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como un procedimiento por lotes, como también en forma de un procedimiento de suministro, incluidos procedimientos de etapas o gradientes. Se prefiere el procedimiento de suministro en el cual se carga una parte de la mezcla de polimerización o también una semilla de polímero, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación el resto de la mezcla de polimerización se introduce a la zona de polimerización de manera continua o escalonada, solapando una diferencia de concentración, mientras se mantiene la polimerización, habitualmente por medio de varias cargas de suministro separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada.

45 La manera en la cual se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres es conocida por un experto medio en la materia. Puede incluirse en su integridad a la carga inicial en el recipiente de polimerización o sino se emplea en etapas o continuamente de acuerdo con la velocidad de su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En cada caso esto dependerá, de una manera conocida por un experto medio en la materia tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferiblemente se incluye una porción en la carga inicial y el resto se suministra la zona de polimerización de acuerdo con la velocidad de su consumo.

55 Las dispersiones que se forman en la polimerización pueden someterse, después de la operación de polimerización, a un tratamiento posterior físico o químico. Ejemplos de tales técnicas son las técnicas conocidas para reducción de monómero residual, tales como tratamiento posterior mediante adición de iniciadores de polimerización o mezclas de dos o más iniciadores de polimerización a temperaturas adecuadas; el tratamiento posterior de la solución polimérica

por medio de vapor de agua o de vapor de amoníaco; o separación por arrastre con gas inerte; o tratamiento de la mezcla de reacción con reactivos de oxidación o de reducción; técnicas de adsorción tales como la adsorción de impurezas en medios seleccionados tales como carbono activado, por ejemplo; o una ultrafiltración, por ejemplo.

5 La dispersión polimérica Pd) acuosa obtenida normalmente tiene un contenido de sólidos de 20 % a 70 % en peso, preferiblemente 40 % a 70 % en peso, particularmente preferible de 45 % a 70 % en peso y principalmente preferible de 45 % a 65 % en peso con base en la dispersión polimérica.

10 A las dispersiones poliméricas Pd) pueden añadirse además adyuvantes y aditivos habituales. Estos incluyen, por ejemplo, sustancias que ajustan el valor de pH, agentes de reducción y de descoloración, tales como por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico (por ejemplo Rongalit® C de la compañía BASF Aktiengesellschaft), formadores de complejos, desodorantes, saborizantes, fragancias y modificadores de viscosidad tales como alcoholes, por ejemplo glicerina, metanol, etanol ter.-butanol, glicol, etcétera. Éstos adyuvantes y aditivos pueden añadirse a las dispersiones poliméricas en la carga inicial, a una de las alimentaciones o después de completada la polimerización.

15 Debido a los policarbonatos altamente ramificados empleados según la invención, que tienen un residuo alquénico de C₈ a C₃₂, con al menos un enlace doble carbono-carbono, las dispersiones poliméricas Pd) son capaces de reticularse químicamente con posterioridad. En una modalidad especial la reacción de reticulación es una reticulación por oxidación. En tal caso, puede ser ventajoso acelerar la reticulación posterior por medio de adición de aditivos a la dispersión polimérica acuosa. Éste es especialmente el caso si la reticulación posterior debe efectuarse a temperaturas bajas, por ejemplo en un intervalo por debajo de la temperatura ambiente o en el intervalo de la temperatura ambiente (por ejemplo -10 a 50 °C, especialmente 0 a 45 °C).

20 Aditivos adecuados para acelerar la reticulación posterior son iniciadores formadores de radicales libres y/o desecantes. Iniciadores, formadores de radicales libres, adecuados son en teoría los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos orgánicos, iniciadores que disocian C-C tales como peróxidos de alquilo, ácidos peroxo carboxílicos, peroxodicarbonatos, ésteres de peróxido, hidroperóxidos, peróxidos de cetona, azodinitrilos, éteres de benzopinacol sililo, benzofenona, derivados de benzofenona y combinaciones de los mismos.

25 Para desecar son adecuados los compuestos metálicos recomendados para las resinas alquídicas acuosas, por ejemplo a base de Co o Mn (resumen en U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, páginas 183 y siguientes).

30 Los aditivos para la reticulación posterior se emplean respectivamente en una cantidad de 0,0005 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,001 a 2,5 % en peso, principalmente de 0,01 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la polimerización (si están presentes, incluidos los reticuladores).

Los policarbonatos altamente ramificados usados según la invención se caracterizan por una buena compatibilidad con una gran cantidad de diferentes dispersiones.

35 Los policarbonatos altamente ramificados empleados según la invención son adecuados ventajosamente para mejorar las propiedades de curado de las dispersiones poliméricas acuosas.

40 El policarbonato altamente ramificado se añade a la dispersión polimérica Pd) en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso, particularmente preferible de 0,5 a 20 % en peso, principalmente de 1,0 a 10 % en peso, respecto de la fracción de peso del polímero en emulsión. Las cantidades de uso del policarbonato altamente ramificados se encuentran, por ejemplo, en un intervalo de 1 a 5 % en peso, respecto de la fracción de peso del polímero en emulsión, en la dispersión polimérica Pd).

El contenido del polímero en emulsión y del policarbonato altamente ramificado en la dispersión polimérica acuosa Pd) (contenido de sólidos) se encuentra preferentemente en un intervalo de 30 a 60 %, particularmente preferible de 40 a 50 %.

45 Las dispersiones poliméricas Pd) acuosas según la invención que contienen un polímero en emulsión y al menos policarbonato altamente ramificado, pueden usarse como tales o mezclados con otros polímeros como una composición de aglutinante en productos acuosos para revestimiento, tales como por ejemplo pinturas, por ejemplo mezclas de pintura o de barnices. Otros polímeros adecuados son, por ejemplo, polímeros que forman películas. Estos incluyen, por ejemplo, resinas alquídicas. Resinas alquídicas adecuadas son, por ejemplo, resinas alquídicas hidrosolubles o convertibles con agua ("reducibles con agua", es decir que pueden convertirse mediante NaOH acuoso o NH₃, a partir de una solución en un solvente, en una solución acuosa), que tienen preferentemente un peso molecular medio en peso de 5000 a 40 000 g/mol. También son adecuadas emulsiones acuosas de resinas alquídicas o emulsiones acuosas modificadas de resinas alquídicas. Modificadas significa aquí que las resinas alquídicas están equipadas con grupos tales como (poli) uretano, silano, etcétera. Emulsiones de resinas alquídicas modificadas de este tipo tienen habitualmente pesos moleculares medios en peso superiores, es decir de más de 40 000 g/mol, especialmente de más de 100 000 g/mol.

Por una resina alquídica se entiende un poliéster el cual está esterificado con un aceite, un ácido graso, desecantes o similares (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005).

5 Por una resina alquídica acuosa se entiende principalmente una solución de resina alquídica capaz de diluirse con agua, dado el caso después de neutralización. Se basa en una resina alquídica con índice ácido suficientemente alto, preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 mg KOH/g de resina alquídica (sólida). El peso molecular medio en peso se encuentra preferentemente en un intervalo de 5000 a 40 000 Dalton, particularmente preferible de 8000 a 35 000 Dalton y principalmente de 10 000 a 35 000 Dalton. Los pesos moleculares pueden determinarse mediante cromatografía de exclusión de tamaños (SEC). Por índice ácido se entiende la cantidad de hidróxido de potasio, expresada en mg, que se necesita para neutralizar 1 g de la muestra (sólida). El aceite o el ácido usados es el componente que determina la propiedad. Éste permite la subdivisión de acuerdo con el contenido de triacilglicerol de ácido graso (contenido de aceite, longitud de aceite) (o en el caso de los alquidos, a los cuales se incorporan los ácidos grasos, siguiendo una conversión aritmética correspondiente, tal como la mencionada a continuación) en resinas alquídicas de aceite corto, con < 40 %, resinas alquídicas de aceite medio con 40 a 60 % y resinas alquídicas de aceite largo con > 60 % de triacilglicerol, respecto de la resina alquídica libre de solvente (contenido de ácido graso se convierte de manera aritmética, dado el caso, en triacilglicerol, y el factor es aproximadamente de 1,045) (contenido de aceite).

20 El contenido de sólidos caracteriza según la práctica general el "contenido de compuesto activo" de la dispersión. La dispersión se seca habitualmente a una temperatura entre 100 y 140 °C hasta que el peso es constante (véase la norma ISO 1625). El contenido de sólidos indica la masa seca en comparación con la masa total (en %). La masa seca comprende el polímero, emulsionantes y sales inorgánicas (de la descomposición del iniciador y de la neutralización). Los componentes volátiles incluyen el agua y aquellos monómeros que no reaccionaron durante la polimerización.

25 El contenido de aceite de las resinas alquídicas usadas adicionalmente en las dispersiones poliméricas Pd) acuosas de la invención es preferiblemente de 25 a 55 %. El contenido de sólidos de la resina alquídica en la forma de suministro es por lo regular de 30 a 80 %, en la forma de uso (es decir después de diluir con NH₃ NaOH/agua) de 35 a 50 %.

Resinas alquídicas preferidas son, por ejemplo, los productos WorléeSol 61A, WorléeSol 61 E, WorléeSol 65A de la compañía Worlée, y Synthalat W46 o Synthalat W48 de la compañía Synthopol.

30 Por una emulsión acuosa de resina alquídica o emulsión breve de alquido se entienden resinas alquídicas que se mezclan dado el caso con emulsionantes, se dispersan en agua. En comparación con las resinas alquídicas hidrosolubles o ineludibles, para estos son adecuados alquidos con masas molares medias superiores (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, páginas 208 y siguientes).

35 Por una emulsión acuosa de poliuretano-resina alquídica se entiende una resina alquídica modificada con poliuretano, la cual ha sido dispersada en agua. Una modificación con uretano puede efectuarse durante la síntesis de alquido, por ejemplo reemplazando una parte del anhídrido de ácido ftálico habitual por un diisocianato [U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, punto 4.4.3.3. "Uretanmodifizierte Alkydharze" (Resinas alquídicas modificadas con uretano) en la página 205]. Una modificación con uretano puede efectuarse además mediante una reacción de un alquido con un poliisocianato al menos difuncional (documento DE 10 2006 054237).

40 Emulsiones de resinas alquídicas preferidas se caracterizan por un contenido de aceite de 25 a 55 % y un índice ácido de 20 a 60 mg KOH/g. Emulsiones de resinas alquídicas preferidas o emulsiones de resinas alquídicas modificadas con poliuretano preferidas son WorléeSol E 150 W, Worlee-Sol E 280 W, WorléeSol E 530 W o WorléeSol E 927 W.

45 El empleo de tales otros polímeros que forman películas, especialmente resinas alquídicas, las cuales incrementan el contenido de VOC de los productos para recubrimiento, no es preferido en ciertas circunstancias. Una modalidad especial es, por lo tanto, un producto para recubrimiento, especialmente una pintura, que tiene al menos una dispersión Pd) y al menos un policarbonato altamente ramificado, aunque no un polímero formador de películas distinto del polímero en emulsión contenido en la dispersión polimérica.

50 Las composiciones de aglutinante según la invención pueden usarse preferentemente en pinturas acuosas. Estas pinturas se encuentran por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (barnices transparentes) o de un sistema pigmentado. La fracción de los pigmentos puede describirse mediante la concentración de volumen de pigmento (PVK). La PVK describe la proporción del volumen de pigmentos (V_P) y materiales de carga (V_F) al volumen total, compuesto de los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y materiales de carga de una película de recubrimiento seca en porcentaje: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Las pinturas pueden dividirse con base en la PVK tal como sigue:

55 pintura interior con alto contenido de carga, resistente al agua, blanca/mate aproximadamente 85

	pintura interior, resistente al roce, blanca/mate	aproximadamente 80
	pintura de brillo medio, seda mate	aproximadamente 35
	pintura de brillo medio, brillo de seda	aproximadamente 25
	pintura de brillo alto	aproximadamente 15 - 20
5	pintura para fachadas exteriores blanca	aproximadamente 45 – 55
	barniz transparente	0

Otro objeto de la invención es por lo tanto una pintura en forma de una composición acuosa que contiene

- una composición de aglutinante tal como se ha definido previamente,
- dado el caso al menos un pigmento

- 10 - dado el caso al menos un material de carga,
 -dado el caso otros adyuvantes distintos de pigmentos y materiales de carga, y
 -agua.

Una primera modalidad preferida es una pintura en forma de un barniz transparente que no contiene pigmentos y materiales de carga.

- 15 Una segunda modalidad preferida es una pintura en forma de una pintura en dispersión.

Se prefiere una pintura que contiene:

- 10 a 60 % en peso, respecto del contenido de sólidos de al menos una dispersión Pd), tal como se ha definido previamente,
- 10 a 70 % en peso de materiales de carga inorgánicos y/o pigmentos inorgánicos,

- 20 - 0,1 a 20 % en peso de adyuvantes habituales, y
 -agua hasta completar 100 % en peso.

La fracción de Pd) en el producto para recubrimiento anterior se refiere a los sólidos, es decir al polímero en emulsión y al o a los policarbonatos altamente ramificados, sin agua.

- 25 A continuación se explica la composición de una pintura en dispersión habitual. Las pinturas en dispersión tienen por lo regular un contenido de sólidos de 30 a 75 % en peso y preferentemente de 40 a 65 % en peso. Esto significa que no todos los componentes del preparado que no son agua, pero al menos la cantidad total de aglutinante, material de carga, pigmento, plastificantes y adyuvantes poliméricos, solventes, también solventes poco volátiles, se contabilizan en el contenido de sólidos. De esto corresponden aproximadamente

- a) 3 a 90 % en peso, principalmente 10 a 60 % en peso, a cuenta de la dispersión polimérica Pd),
- 30 b) 0 a 85 % en peso, preferiblemente 5 a 60 % en peso, principalmente 10 a 50 % en peso, a cuenta de al menos un pigmento inorgánico,
- c) 0 a 85 % en peso, principalmente 5 a 60 % en peso, a cuenta de materiales de carga inorgánicos y
- d) 0,1 a 40 % en peso, principalmente 0,5 a 20 % en peso, a cuenta de adyuvantes habituales.

- 35 Como pigmento en el contexto de esta invención se denominan de manera sinóptica todos los pigmentos y materiales de carga, por ejemplo pigmentos de color, pigmentos blancos y materiales de carga inorgánicos. Éstos incluyen pigmentos blancos inorgánicos tales como dióxido de titanio, preferiblemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litoponas (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, por ejemplo óxidos de hierro, negros de humo, grafito, amarillo zinc, verde zinc, ultramarina, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde Schweinfurter. Además de los
- 40 pigmentos inorgánicos, las pinturas en dispersión según la invención también pueden contener pigmentos orgánicos de color, por ejemplo sepia, gamboge, marrón de Cassel, rojo toluidina, rojo nitroanilina, amarillo Hansa, índigo, tintes azoicos, antraquinona colorantes indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina,

isoindolinona y de complejos metálicos. También son adecuados pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para incrementar la dispersión de la luz, tales como dispersiones Rhopaque®.

5 Materiales de carga adecuados son, por ejemplo, aluminosilicatos tales como feldespatos, silicatos como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metal alcalinotérreo como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o de creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metal alcalinotérreo tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etcétera. Materiales de carga finamente divididos se prefieren naturalmente en las pinturas. Los materiales de carga pueden usarse como componentes individuales. En la práctica actual, sin embargo, las mezclas de materiales de carga han demostrado ser particularmente apropiadas y son ejemplo el carbonato de calcio/caolín y carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes generalmente incluyen sólo pequeñas cantidades de materiales de carga finamente divididos.

10 Los materiales de carga finamente divididos también pueden usarse para incrementar el poder de recubrir y/o ahorrar el uso de pigmentos blancos. Para ajustar el poder de recubrir del matiz y de la profundidad del color, se prefiere usar mezclas de pigmentos de color y materiales de carga.

15 Además de la dispersión polimérica Pd) con al menos un policarbonato altamente ramificado según la invención en calidad de aditivo, el producto para recubrimiento según la invención (pintura blanca) puede comprender otros auxiliares adicionales, dado el caso polímeros que forman películas y pigmentos/materiales de carga.

20 Los adyuvantes habituales incluyen, además de los emulsionantes empleados durante la polimerización, agentes humectantes o dispersantes tales como polifosfatos de sodio, potasio o de amonio, sales de metal alcalino y de amonio de copolímeros de anhídrido de ácido acrílico o de ácido maleico, poli fosfonatos tales como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico- sodio así como sales de ácido naftalinasulfónico, principalmente sus sales de sodio.

Otros adyuvantes adecuados son agentes de control de flujo, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes asociativos tales como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante es preferiblemente menos de 1 % en peso, más preferiblemente menos de 0,6 % en peso de espesante, respecto del contenido de sólidos de la pintura.

25 La preparación de las pinturas según la invención se efectúa de manera conocida mezclando los componentes en dispositivos de mezcla habituales para este propósito. Ha demostrado ser apropiado preparar una pasta acuosa o una dispersión acuosa partir de los pigmentos, agua y, dado el caso, los adyuvantes y solamente entonces mezclar el aglutinante polimérico, es decir por lo regular mezclar la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o la dispersión de pigmento.

30 Las pinturas según la invención contienen por lo regular 30 a 75 % en peso y preferentemente 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Esto no significa todos los componentes del preparado que no son agua, sino al menos la cantidad total de aglutinante, pigmento y adyuvante, respecto del contenido de sólidos de la pintura. Los componentes volátiles son en su mayor parte agua.

35 Pinturas adecuadas también son de alto brillo. La determinación del brillo de la pintura puede efectuarse de acuerdo con DIN 67530. Para este propósito se aplica la pintura con una anchura de ranura de 240 µm sobre una placa de video y se seca temperatura ambiente durante 72 horas. El espécimen de ensayo se inserta a un reflectómetro calibrado y a un ángulo definido de incidencia se determina qué tan lejos se ha reflejado o dispersado la luz devuelta. El valor determinado por el reflectómetro es una medida del brillo (cuanto mayor sea el valor, tanto mayor es el brillo).

40 La pintura según la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo untando, rociando, sumergiendo, mediante rodillos, rascadores, etc.

Se usa preferentemente como pintura arquitectónica, es decir para recubrir edificios o partes de edificios. Estos pueden ser sustratos minerales como estuco, placas de yeso o cartón-yeso, mampostería o concreto, madera, materiales de madera, metal o papel, por ejemplo tapices o plástico, por ejemplo PVC.

45 La pintura encuentra aplicación preferiblemente para partes internas de edificios, por ejemplo paredes internas, puertas internas, paneles, barandillas de escaleras, muebles, etc. La pintura también encuentra aplicación preferiblemente para aplicaciones externas tales como vallas de jardín, barandillas, piezas de madera, etcétera.

50 Las pinturas según la invención se caracterizan por un manejo sencillo, buenas propiedades de tratamiento y alta capacidad de recubrimiento. Las pinturas son pobres en contaminantes, tienen buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adhesión en húmedo, principalmente también sobre pinturas alquídicas, buena resistencia de bloqueo, una buena capacidad de recubrimiento y al aplicar presentan una buena fluidez. El aparato de operación usado puede limpiarse fácilmente con agua.

Dispersiones poliméricas Pd) según la invención para un uso en composiciones de recubrimiento de papel contienen preferiblemente un polímero en emulsión el cual contiene al menos un monómero M) o una combinación de monómeros incorporada al polímero, el/los se selecciona(n) entre:

- (met)acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ y mezclas de los mismos,

- 5 -mezclas de al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ y al menos un compuesto vinilo aromático, principalmente estireno,

-mezclas de al menos un compuesto vinilo aromático (principalmente estireno) y al menos una olefina que se selecciona entre monoolefinas de C₂-C₈ e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles no conjugados (principalmente butadieno).

- 10 Una modalidad especial del polímero en emulsión son aglutinantes de polibutadieno que contienen incorporados al polímero butadieno y un compuesto vinilo aromático, principalmente estireno, así como dado el caso al menos otro monómero. La proporción en peso de butadieno al compuesto vinilo aromático es, por ejemplo, de 10 : 90 a 90 : 10, preferiblemente de 20 : 80 a 80 : 20.

- 15 Particularmente se prefieren aglutinantes de polibutadieno, en cuyo caso el polímero en emulsión se compone en al menos 40 % en peso, preferiblemente en al menos 60 % en peso, particularmente preferible en al menos 80 % en peso, principalmente en al menos 90 % en peso de hidrocarburos con dos enlaces dobles, principalmente butadieno, o mezclas de este tipo de hidrocarburos con compuestos vinil aromáticos, principalmente estireno.

- 20 Otra modalidad especial del polímero en emulsión son aglutinantes de poliácrilato que contienen incorporado al polímero al menos un (met) acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ o una mezcla de al menos un (met) acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ y al menos un compuesto vinilo aromático (principalmente estireno).

- 25 Además de los monómeros principales, los polímeros en emulsión contenidos en los aglutinantes de polibutadieno y los aglutinantes de poliácrilato pueden contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren monómeros con grupos de ácido carboxílico, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico y ácido aconítico. En una modalidad preferida, los polímeros en emulsión contienen incorporado al polímero al menos un ácido etilénicamente insaturados en una cantidad de 0,05 % en peso a 5 % en peso, respecto del peso total de los monómeros usados.

Otros monómeros también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀, o amidas tales como (met)acrilamida.

Como componentes, las composiciones de recubrimiento de papel contienen principalmente

- 30 a) aglutinante
 b) dado el caso un espesante
 c) dado el caso un colorante de fluorescencia o de fosforescencia, principalmente como abrillantador óptico
 d) pigmentos
 e) otros adyuvantes, por ejemplo agentes de control de flujo u otros colorantes.

- 35 Como aglutinante se utiliza la dispersión polimérica Pd) acuosa anterior, la cual contiene el polímero en emulsión y los policarbonatos altamente ramificados. Otros aglutinantes, por ejemplo también polímeros naturales tales como almidón pueden utilizarse conjuntamente. La fracción de la dispersión acuosa anterior (calculada como sólido, es decir polímero en emulsión y policarbonatos altamente ramificados, sin agua) es preferiblemente de al menos 50 % en peso, particularmente preferible de al menos 70 % en peso o de 100 % en peso, respecto de la cantidad total de aglutinantes.

- 40 Las composiciones para recubrimiento de papel contienen aglutinantes en cantidades de 1 a 50 partes en peso, particularmente preferible de 5 a 20 partes en peso de aglutinante, respecto de 100 partes en peso de pigmento.

Como espesantes b) se toman en consideración principalmente celulosas, preferiblemente carboximetilcelulosa, además de polímeros sintéticos.

- 45 Por el término pigmento d) se entienden aquí sólidos inorgánicos. Estos sólidos son responsables como pigmentos del color de la composición de recubrimiento de papel (principalmente blanco) y/o tienen solamente la función de un material de carga inerte. El pigmento es en general un pigmento blanco, por ejemplo sulfato de bario, carbonato de

calcio, sulfoaluminato de bario, caolín, talco, dióxido de titanio, óxido de zinc, creta, arcilla de recubrimiento o silicatos.

La producción de composiciones para recubrimiento de papel puede efectuarse de acuerdo con procedimientos habituales.

- 5 Las composiciones de recubrimiento de papel según la invención tienen una baja viscosidad y son muy adecuadas para recubrir, por ejemplo, papel crudo o cartón. El recubrimiento y secado a continuación pueden efectuarse según procedimientos habituales. Los papeles o cartones recubiertos tienen buenas propiedades de aplicación industrial, principalmente también pueden imprimirse bien con procedimientos conocidos de impresión tales como impresión flexográfica, impresión en relieve, huecograbado o impresión offset. Ante todo en procedimientos offset estos producen una buena resistencia frente a arrancarse y una rápida y buena absorción de tinta y de agua. Los papeles recubiertos con las composiciones de recubrimiento de papel pueden usarse bien en todos los procedimientos de impresión, principalmente en el procedimiento offset.

- 15 Otro objeto de la invención es el uso de una dispersión polimérica Pd) acuosa, tal como se ha definido previamente, en calidad de material base para adhesivo, para producir membranas, como aglutinante o auxiliar para cuero y textiles, en el sector de telas no tejidas, en detergentes y productos de limpieza, en el sector de la construcción, para modificar plásticos, en composiciones de fraguado hidráulico, como componentes para formulaciones de tóner, o como un aditivo en aplicaciones electro-fotográficas.

La invención se explicará más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos:

- 20 I. Síntesis de polímeros altamente ramificados

Materiales de partida:

Poliol 1: producto de reacción de trimetilolpropano y óxido de etileno en un exceso molar de 12 veces.

DBTL: dilaurato de di-n-butilestano

- 25 Nouracid HE30: mezcla de ácidos grasos del aceite de girasol; producto de la compañía OLEON GmbH, d-46446 Emmerich.

Nouracid LE80: mezcla de ácidos grasos del aceite de linaza; producto de la compañía OLEON GmbH, d-46446 Emmerich.

- 30 Los polímeros hiper-ramificados fueron analizados mediante cromatografía de permeación en gel usando un refractómetro como detector. La fase móvil usada fue dimetilacetamida, mientras que el estándar empleado para determinar el peso molecular fue poli (metacrilato de metilo) (PMMA).

La determinación del índice de yodo se efectuó de acuerdo con Kaufmann. El índice ácido se determinó de acuerdo con DIN 53402. El índice de hidroxilo se determinó de acuerdo con DIN 53240, parte 2.

Ejemplo comparativo 1

Síntesis de un policarbonato híper-ramificado sin ácido graso insaturado

- 35 En un recipiente HWS de 5 l con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y conducto de entrada para nitrógeno se cargaron inicialmente 3350,0 g (5,00 mol) de poliol 1 y 590,7 g (5,00 mol) de carbonato de dietilo y la mezcla se ajustó al valor de pH 9 añadiendo 0,5 g de hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó lentamente mientras se agitaba hasta reflujo y la mezcla de reacción que hervía se mezcló hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajó de 140 °C a una temperatura de 110 °C. Luego, el condensador de reflujo se reemplazó por un condensador descendente con un recipiente de recolección y las fracciones de bajo punto de ebullición presentes en la mezcla de reacción se retiraron mediante destilación mientras la temperatura de la mezcla de reacción se iba incrementando hasta 200 °C. El destilado se recogió y se pesó y de esta manera se determinó la conversión como un porcentaje de la conversión total teóricamente posible. Cuando se hubo alcanzado una conversión de 88 % (405 g de destilado), la mezcla de reacción se enfrió y se ajustó a un pH de 6 mediante adición de ácido fosfórico al 85 %. Después se calentó la mezcla de reacción hasta 140 °C y se agitó durante 10 minutos a presión reducida de 40 mbar para retirar los componentes volátiles residuales.

El policarbonato híper-ramificado se caracterizó tal como sigue: Mn = 2750 g/mol, Mw = 5660 g/mol, índice de OH = 151 mg de KOH/g de polímero.

Ejemplo 2:

Síntesis de un policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linoleico

En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y entrada para nitrógeno se cargaron inicialmente 508,4 g (0,759 mol) de polioliol 1 y 122,2 g (1,035 mol) de carbonato de dietilo y la mezcla se ajustó al valor de pH 9 añadiendo hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta el reflujo mientras se agitaba y la mezcla de reacción que hervía se agitó hasta tanto la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajó de 130 °C a una temperatura de 112 °C. El condensador de reflujo se reemplazó luego por un condensador descendente con recipiente para recolección y las fracciones con bajo punto de ebullición presentes en la mezcla de reacción se retiraron mediante destilación mientras la temperatura de la mezcla de reacción se incrementaba a 180 °C. El destilado se recogió y se pesó y de esta manera se determinó la conversión como un porcentaje de la conversión completa teóricamente posible. Cuando se hubo alcanzado una conversión de 59 % (55,8 g de destilado) la mezcla de reacción se enfrió y se añadieron 19,3 g (0,069 mol) de Nouracid HE30 y una gota de DBTL. La mezcla de reacción se calentó nuevamente y se agitó por un lapso de tiempo de 4 horas a 200 °C. Luego se enfrió la reacción y se ajustó a un pH de 6 mediante adición de ácido fosfórico al 85 %. Después de esto, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C y se agitó por 1 hora a presión reducida de 100 mbar con el fin de retirar los constituyentes volátiles que quedaban.

El policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linoleico fue caracterizado tal como sigue: Mn = 3090 g/mol, Mw = 8640 g/mol, índice ácido = 3 mg de KOH/g de polímero, índice de yodo = 4,3g de yodo/100g de polímero.

Ejemplo 3:

20 Síntesis de un policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linolénico

En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y entrada para nitrógeno se cargaron inicialmente 508,5 g (0,759 mol) de polioliol 1 y 122,3 g (1,035 mol) de carbonato de dietilo y la mezcla se ajustó a un valor de pH 9 añadiendo hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta reflujo mientras se agitaba y la mezcla de reacción que hervía se agitó hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajó de 130 °C a una temperatura de 112 °C. Luego, el condensador de reflujo se reemplazó por un condensador descendente con recipiente para recolección y se retiraron mediante destilación las fracciones con bajo punto de ebullición que se encontraban en la mezcla de reacción, en cuyo caso la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 180 °C. El destilado se recogió, se pesó y se determinó la conversión frente a la conversión total teóricamente posible. Después de alcanzar una conversión de 58 % (56 g de destilado) se enfrió la mezcla de reacción y se añadieron 19,2 g (0,069 mol) de Nouracid LE80 y una gota de DBTL. La reacción se calentó nuevamente y se revolvió por un período de tiempo de 4 h a 200 °C. Luego se enfrió la reacción y se ajustó a un valor de pH de 6 añadiendo ácido fosfórico al 85 %. Después de esto, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C y se revolvió a una presión reducida de 100 mbar durante 30 min con el fin de retirar los componentes volátiles que quedaban.

35 El policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linolénico se caracterizó tal como sigue: Mn = 3270 g/mol, Mw = 8070 g/mol, índice ácido = 4 mg de KOH/g de polímero, índice de yodo = 6,4 g de yodo/100 g de polímero.

Ejemplo 4:

Síntesis de un policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linoleico

40 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y entrada para nitrógeno se cargaron inicialmente 238,2 g (0,356 mol) de polioliol 1 y 57,3 g (0,485 mol) de carbonato de dietilo y la mezcla se ajustó al valor de pH 9 añadiendo hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta reflujo mientras se agitaba y la mezcla de reacción que hervía se agitó hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajó de 130 °C a una temperatura de 112 °C. Luego, el condensador de reflujo se reemplazó por un condensador descendente con un recipiente de recolección y se retiraron mediante destilación las fracciones con bajo punto de ebullición que se encontraban en la mezcla de reacción, en cuyo caso la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 180 °C. Se recogió y se pesó el destilado y se determinó porcentualmente la conversión frente a la conversión total teóricamente posible. Después de alcanzar una conversión de 55 % (24,4 g de destilado) se enfrió la mezcla de reacción y se añadieron 4,5 g (0,016 mol) de Nouracid HE30 y una gota de DBTL. La reacción se calentó nuevamente y se agitó por un lapso de tiempo de 4 h a 200 °C. A una conversión de 75 % (33,6 g de destilado) se enfrió la reacción y se ajustó a un valor de pH de 6 añadiendo ácido fosfórico al 85 %. Después de esto, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C y a una presión reducida de 100 mbar se revolvió durante 1 h con el fin de retirar los componentes volátiles que quedaban.

El policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linoleico se caracterizó tal como sigue: Mn = 4000 g/mol, Mw = 20000 g/mol, índice ácido = 1 mg de KOH/g de polímero; índice de yodo = 3,6 g de yodo/100 g de polímero.

Ejemplo 5:

Síntesis de un policarbonato híper-ramificado con residuos de ácido linolénico

5 En un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y entrada para nitrógeno se cargaron inicialmente 487 g (0,727 mol) de poliol 1 y 117 g (0,99 mol) de carbonato de dietilo y la
 10 mezcla se ajustó al valor de pH 9 añadiendo hidróxido de potasio. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta reflujo mientras se agitaba y la mezcla de reacción que hervía se agitó hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción bajó de 130 °C a una temperatura de 112 °C. Luego se reemplazó el condensador de reflujo por un condensador descendente con recipiente de recolección y se retiraron mediante destilación las
 15 fracciones con bajo punto de ebullición que se encontraban en la mezcla de reacción, en cuyo caso la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 180 °C. El destilado se recogió, se pesó y se determinó el porcentaje de conversión frente a la conversión total teóricamente posible. Después de alcanzar una conversión de 60 % (55 g de destilado) la mezcla de reacción se enfrió y se añadieron 46 g (0,165 mol) de Nouracid LE80 y una gota de DBTL. La reacción se calentó de nuevo y se agitó por un lapso de tiempo de 4 h a 200 °C hasta que el índice ácido cayó a 4 mg de KOH/g de polímero. Luego se enfrió la reacción y se ajustó a un valor de pH de 6 añadiendo ácido fosfórico al 85 %. Después de esto, la mezcla de reacción se calentó a 140 °C y se agitó a una presión reducida de 100 mbar durante 1 h con el fin de retirar los componentes volátiles que quedaban.

El policarbonato híper-ramificado con restos de ácido linolénico se caracterizó tal como sigue: Mn = 2510 g/mol, Mw = 7160 g/mol, índice ácido = 4 mg de KOH/g de polímero; índice de yodo = 15,0 g de yodo/100 g de polímero.

II. Preparación de dispersiones poliméricas

Ejemplo 5: Preparación de la dispersión I

En un dispositivo para dosificar y en un recipiente de polimerización equipado con regulador de temperatura se cargaron inicialmente:

Carga inicial:

528,0 g agua

25 46,7 g una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido de sólidos de 33 % y un tamaño de partícula promedio de 30 nm

3,67 g una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio

30 Después se calentó a 85 °C mientras se agitaba. A continuación, manteniendo esta temperatura, se añadieron 5 % en peso del suministro 2 y se agitó durante 5 minutos. Después, el suministro 1 terminó de dosificarse durante 180 minutos y en paralelo a esto la cantidad residual de suministro 2 en 195 minutos.

Suministro 1:

543,2 g agua

125,4 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio

458,0 g acrilato de n-butilo

35 399,6 g metacrilato de metilo

165,1 g estireno

22,78 g ácido metacrílico

21,45 g metacrilato de ureido (N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona)

40 33,0 g Bisomer MPEG 350 MA (monometacrilato de metoxipolietilenglicol de la compañía Laporte Performance Chemicals Reino Unido)

Suministro 2:

83,6 g agua

4,4 g peroxodisulfato de sodio

Después de terminar el suministro 1, se añadieron 22 g de agua; después de terminar el suministro 2, se polimerizó con posterioridad durante 30 minutos y se neutralizó con 7,47 g de amoniaco (solución acuosa al 25 %). Después se añadieron 13,2 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 5 %) y se dosificó una solución de 0,557 g de ácido ascórbico en 4,96 g de agua en 60 minutos. La dispersión se dejó luego enfriar y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 2,48 kg de una dispersión al 46 %.

III. Ejemplos de aplicación industrial

1. Determinación de dureza de péndulo

La dispersión de acrilato I se empleó sin adiciones, o sino se mezcló en una proporción de 95 : 5 (respecto del peso de sólidos totales de la dispersión y del polímero híper ramificado sólido) con polímeros híper-ramificados tales como se especifican en la tabla 1. A continuación se aplicaron películas de aglutinante puro (espesor de capa en húmedo: 250 µm) sobre un sustrato y se siguió el desarrollo de la dureza de péndulo según König (determinada según DIN 53157) dependiendo del tiempo. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1: Adición de polímero híper-ramificado a dispersión de acrilato 1:

Dispersión de acrilato I	Dureza de péndulo		
	3 h	8 h	24 h
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 2	21	21	21
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 3	21	21	20
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 4	21	22	21
+ no es polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. comparativo 1	12	13	11
+ Boltorn U3000 (comparación*)	8	12	12
*) polímero dendrítico modificado con ácido graso, comercial con grupos insaturados, peso molecular 6500 g/mol (Perstorp AB)			

Se ve que al añadir polímeros híper-ramificados reticular mediante oxidación, se logra un desarrollo más rápido de dureza y una dureza final superior.

2. Preparación de barnices acuosos

Los componentes individuales (para detalles del fabricante véase la tabla 2) se dosificaron en la cantidad (partes en peso) y secuencia tal como se indican en la tabla 3, agitando con un agitador de disco dentado. Después de añadir el pigmento de dióxido de titanio se elevó el número de giros 2000 rpm y se dispersó hasta que la pasta de pigmento estuvo tersa, es decir libre de grumos. Luego, si fuera necesario, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron los componentes residuales a un número reducido de revoluciones.

Tabla 2:

Función	Nombre	Fabricante
Dispersante	Disperbyk® 190 (copolímero en bloques, de alto peso molecular, con grupos con efecto de pigmento)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Antiespumante	Byk® 020 (Polisiloxano)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex® 902W (copolímero de poli(étersiloxano) que contiene ácido silícico)	Tego Chemie, Essen
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Espesante	DSX 2000 und DSX 1514 (espesante asociativo a base de poliuretano)	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

Tabla 3: Formulación de la pasta de pigmento

Componente	Nombre	Cantidad [g]
Agua		53,6
Antiespumante	Byk® 020	4,8
Dispersante	Disperbyk® 190	23,6
Espesante	DSX 2000/1514 (1:0.3)	12,3
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	235,8

Tabla 4: Composición del barniz

Componente	Nombre	Cantidad [g]
Pasta de pigmento de la tabla 3		355,1
Agua		26,3
Solvente	Propilenglicol	21,8
Aglutinante	Dispersión acuosa de acrilato del ejemplo 5 + dado el caso mezclados polímeros híper-ramificados reticulables por oxidación (véase tabla 5)	621,9

3. Ensayo de los barnices acuosos (productos de recubrimiento)

Tabla 5:

Pintura a base de dispersión de acrilato I	Dureza de péndulo			
	3h	8h	24h	72h
Sin adición (comparación)	7	8	12	17
+ no es polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. comparativo 1	7	8	12	13
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 2	8	10	17	27
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 4	28	30	31	31

Pinturas con/sin desecante:

5

Tabla 6:

Pintura a base de dispersión de acrilato I	Dureza de péndulo			
	3 h	7 h	24 h	72 h
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 5	10	10	21	18
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej.5 + 0.03 Nuodex Cobalt 10	10	13	17	26
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej. 2	11	11	20	21
+ polímero híper-ramificado capaz de reticularse por oxidación del ej.2 + 0.03 Nuodex Cobalt 10	11	13	17	28

Por medio de la adición de desecantes puede lograrse un incremento adicional de la dureza final.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión polimérica Pd) acuosa que contiene:

- un polímero en emulsión de al menos un monómero M) α,β -etilénicamente insaturado y

5 -al menos un policarbonato altamente ramificado que comprende al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono.

2. Dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el policarbonato altamente ramificado comprende al menos un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos dos enlaces dobles carbono-carbono.

10 3. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, la cual contiene al menos un policarbonato altamente ramificado que puede obtenerse mediante reacción de al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B) y al menos un compuesto (C), teniendo el compuesto (C)

-un residuo de alqueno de C_8 a C_{32} con al menos un enlace doble carbono-carbono y

- un grupo funcional reactivo frente a los grupos hidroxilo o los grupos carbonato.

15 4. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, la cual contiene al menos un policarbonato altamente ramificado que tiene un grado de ramificación DB del 10 al 95 %, preferiblemente del 25 al 90 %, en especial del 30 al 80 %.

20 5. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la cual el monómero M) se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes de C_1 - C_{20} , compuestos vinilaromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos de C_1 - C_{30} , nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos de C_2 - C_{30} , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes de C_2 - C_{30} , que tienen un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinilolactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C_1 - C_{30} , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales tienen al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, éteres de vinilo, monoolefinas de C_2 - C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados, poliéter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea, monómeros de vinilo con grupos reticulantes y mezclas de los mismos.

35 6. Dispersión polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la cual para la preparación del polímero en emulsión, respecto del peso total de los monómeros empleados, se emplean al menos un 40 % en peso, preferiblemente al menos un 60 % en peso, particularmente preferible al menos un 80 % en peso, de al menos un monómero M1) que se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes de C_1 - C_{20} , compuestos vinilaromáticos, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos de C_1 - C_{30} , nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno y mezclas de los mismos.

40 7. Dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual adicionalmente a la preparación del polímero en emulsión, respecto del peso total de los monómeros empleados, se emplean hasta un 60 % en peso, preferiblemente hasta un 40 % en peso, particularmente preferible hasta un 20 % en peso de al menos un monómero M2) que se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y hemiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo de C_1 - C_{10} , (met)acrilamidas de hidroxialquilo de C_1 - C_{10} , poliéter(met)acrilatos, monómeros que tienen grupos urea, (met)acrilatos de acetoacetoxialquilo, (met)acrilamidas de acetoacetoxialquilo y mezclas de los mismos.

8. Pinturas que contienen

45 -una dispersión polimérica Pd) acuosa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 7,

- dado el caso al menos un pigmento,

- dado el caso al menos un material de carga,

- dado el caso otros adyuvantes, y

- agua.

9. Pintura de acuerdo con la reivindicación 8 en forma de un barniz transparente o una pintura en forma de una pintura en dispersión.
10. Procedimiento para la preparación de un policarbonato altamente ramificado que comprende al menos un residuo de alqueniolo de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono en donde se hace reaccionar un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B) y al menos un compuesto (C) seleccionado entre ácidos monocarboxílicos de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono o derivados de los mismos, seleccionados entre anhídridos, haluros y ésteres.
- 5
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual se hace reaccionar
- 10 a) al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B) con la eliminación de alcoholes para dar lugar a un producto de condensación (K),
- b) el producto de condensación (K) se sigue haciendo reaccionar con la eliminación de alcoholes para dar lugar a un policarbonato (P) altamente ramificado, retirándose de la mezcla de reacción al menos una parte de los alcoholes eliminados,
- 15 para la conversión en la etapa b) se emplea adicionalmente al menos un compuesto (C) que presenta un residuo alqueniolo de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono y un grupo funcional reactivo frente a grupos hidroxilo o grupos carbonato y/o el policarbonato (P) altamente ramificado reacciona a continuación de la etapa b) con al menos un compuesto (C), y como compuesto (C) se emplea al menos un ácido monocarboxílico de C₈ a C₃₂, el cual se selecciona de ácido palmito oleico, ácido oleico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de aceite de semilla de algodón, ácidos grasos de aceite de girasol, ácidos grasos de aceite de cártamo, ácidos grasos de aceite de ricino, ácidos grasos de aceite de pescado, ácidos grasos de grasa de coco, ácidos grasos de aceite de palmiste, ácidos grasos de aceite de colza, ácidos grasos de aceite de oiticica, ácidos grasos de aceite de madera (aceite de Tung), ácidos grasos de aceite de ricineno, ácidos grasos de aceite de talloil, ácidos grasos de aceite de amapola, ácidos grasos de aceite de nuez, ácidos grasos de aceite de cáñamo y derivados y mezclas de los mismos.
- 20
12. Policarbonato altamente ramificado obtenido mediante un procedimiento en el cual se hace reaccionar al menos un carbonato orgánico (A) con al menos un alcohol al menos trihídrico (B) y al menos un compuesto (C) seleccionado entre ácidos monocarboxílicos de C₈ a C₃₂ con al menos un enlace doble carbono-carbono o derivados de los mismos, seleccionados entre anhídridos, haluros y ésteres.
- 25
13. Procedimiento para la preparación de una dispersión polimérica Pd) acuosa mediante polimerización en emulsión por radicales libres de al menos un monómero M), en el cual antes y/o durante y/o después de la polimerización en emulsión se añade al menos un policarbonato altamente ramificado, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, o que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 11.
- 30
14. Uso de al menos un policarbonato altamente ramificado tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, o que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 11, en calidad de aditivo para un producto para recubrimiento el cual contiene un polímero en emulsión a base de al menos un monómero M) etilénicamente insaturado, para mejoramiento del desarrollo de dureza de los recubrimientos preparados a partir del mismo.
- 35
15. Uso de al menos un policarbonato altamente ramificado, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, o que puede obtenerse mediante un procedimiento tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 11, en calidad de aditivo para un producto de recubrimiento que contiene un polímero en emulsión a base de al menos un monómero M) etilénicamente insaturado, para incrementar la dureza final de los recubrimientos producidos a partir del mismo.
- 40