

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 552**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2011 PCT/EP2011/068049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052370**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011 E 11773232 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2630181**

54 Título: **Polieteroles con elevada funcionalidad, no entrecruzados, así como su producción y uso**

30 Prioridad:

18.10.2010 EP 10187941

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

03.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRUCHMANN, BERND;
CRISTADORO, ANNA;
ELIZALDE, OIHANA;
STEINBRECHER, ANGELIKA, MARIA y
HABERECHE, MONIKA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 607 552 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

Polieteroles con elevada funcionalidad, no entrecruzados, así como su producción y uso

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de poliéteres con elevada funcionalidad con un número de color de Hazen inferior a 500, medido según DIN ISO 6271, en el cual reaccionan tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC) y uno o varios alcoholes difuncionales y/o reactivos de modificación con ayuda de catalizadores ácidos. Además, la presente invención se refiere a poliéteres con elevada funcionalidad, con un número de color inferior a 500, obtenibles según un método tal, y el uso de estos poliéteres de elevada funcionalidad como promotores de adherencia, agentes tixotrópicos, modificadores de reología, como componentes de colores para impresión, lacas y recubrimientos o como componentes para la producción de polímeros de poliadición o policondensación.

10 Los polieteroles son producidos comúnmente de la reacción de agua, alcoholes o aminas mediante polimerización con apertura de anillo, con óxidos de alquileo, por ejemplo con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o sus mezclas. Técnicamente hablando son polieteroles a base de agua, glicoles, glicerina, trimetilolpropano; pentaeritritol o azúcares como molécula iniciadora, que reaccionan con óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno hasta dar dioles lineales o polioles construidos en forma de estrella. Tales métodos son aclarados por ejemplo en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch vol. 7, Polyurethane, editorial Carl-Hanser, Munich 1993, páginas 58 - 67.

15 Así describe por ejemplo Huozhayao Xuebao 2007, 30 (6), páginas 13-16, la reacción de THEIC con diferentes epóxidos mediante polimerización con apertura de anillo, por medio de catálisis con trifluoruro de boro hasta dar poliéteres polifuncionales. Sin embargo, esta síntesis es técnicamente costosa y no conduce a los poliéteres altamente ramificados reivindicados.

20 La producción de poliéteres mediante homocondensación de THEIC es descrita asimismo. De este modo por ejemplo el documento de EEUU 3,293,224 manifiesta la producción de poliéteres con elevada funcionalidad, bajo catálisis ácida hasta dar poliéteres oligoméricos. Los productos así obtenidos son sólidos vídriosos a temperatura ambiente, que pueden ser transformados en polvo mediante molienda. Aparte de la elevada temperatura de transición al vidrio, los poliéteres exhiben una insolubilidad en medios apolares así como una limitada solubilidad en medios polares. Por estas limitaciones, los productos no son ampliamente utilizables.

25 Los documentos escritos EP 44 872 y EEUU 4,557,949 (= DE 2904979) describen la producción de membranas semipermeables, en la cual se aplica la policondensación THEIC, dado el caso en combinación de otros alcoholes, en presencia de catalizadores ácidos, por ejemplo H_2SO_4 , sobre un sustrato, por ejemplo vidrio o tejido. El producto de reacción así obtenido es entrecruzado e insoluble en agua y no es adecuado para otras reacciones.

30 El documento WO 2009/101141 describe la producción de polieteroles de alta funcionalidad, en la cual por lo menos un alcohol tri- o de mayor funcionalidad y dado el caso otros alcoholes di- y/o mono funcionales y/o reactivos de modificación reaccionan con ayuda de catalizadores ácidos. Al respecto, se menciona también THEIC como alcohol trifuncional. En particular en el uso de colores para impresión, lacas o recubrimientos se hace perceptible de manera negativa el color ligeramente marrón de los productos según WO 2009/101141.

35 Por ello fue objetivo de la presente invención entregar un poliéter con elevada funcionalidad, ópticamente claro, incoloro, no entrecruzado, el cual sea soluble en los más diferentes medios y sea producible a nivel industrial mediante un método técnicamente fácil y barato.

40 Además fue objetivo entregar un poliéter con elevada funcionalidad el cual, debido a su estructura definida, combine en sí propiedades ventajosas, como elevada funcionalidad, alta reactividad, baja viscosidad y buena solubilidad.

Además fue objetivo de la presente invención entregar un método para la producción de estos poliéteres de elevada funcionalidad.

45 De modo sorprendente pudo lograrse este objetivo mediante un método, en el cual reaccionan THEIC y uno o varios alcoholes difuncionales y dado el caso reactivos de modificación con ayuda de catalizadores ácidos. El objetivo de la presente invención está definido en las reivindicaciones 1-11 anexas.

50 En el marco de esta invención, se entiende por un poliéter con elevada funcionalidad, un producto que aparte de los grupos éter, que forman la estructura de polímero, exhibe en promedio por lo menos cuatro, preferiblemente por lo menos cinco, particularmente preferido por lo menos seis y en especial por lo menos 8 grupos funcionales terminales o laterales. Al respecto, se entienden por grupos funcionales los grupos OH como también grupos que reaccionaron con reactivos de modificación. Al respecto, la estructura del polímero puede ser lineal o ramificada. Según lo anterior, el número de grupos funcionales terminales o laterales no está en principio limitado, sin embargo

productos con números muy altos de grupos funcionales pueden exhibir propiedades indeseadas, como por ejemplo una elevada viscosidad, o mala solubilidad. Los polieteroles con elevadas funcionalidades de la presente invención exhiben a lo sumo no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales, preferiblemente no más de 50 grupos funcionales terminales o laterales. En una forma particular de realización, los grupos funcionales son grupos OH.

5 Pero además los grupos funcionales pueden ser también todos los productos de reacción de grupos OH con agentes de modificación, como los productos de reacción con monoalcoholes, aminoalcoholes, isocianatos o lactonas.

En una forma de realización, los poliéteres con elevadas funcionalidades son poliéteres hiperramificados con altas funcionalidades. En el marco de esta invención se entiende por poliéteres hiperramificados, moléculas de polímeros no ramificados, que son tanto estructural como también molecularmente, irregulares. Ellos pueden provenir por un lado de una molécula central análoga a los dendrímeros, sin embargo las ramificaciones pueden estar construidas con longitudes de cadena irregulares. Por otro lado, ellas pueden exhibir también zonas lineales con grupos funcionales laterales. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiperramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

15 En relación con la presente invención, se entiende por "hiperramificados" que el grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula, dividido por la suma del número promedio de uniones dendríticas, lineales y terminales, multiplicado por 100, 10 a 99.9 %, es preferiblemente de 20 a 99 %, de modo particular preferiblemente 20 - 95 %. En la relación con la presente invención, se entiende por "dendrímero" que el grado de ramificación es de 99,9 - 100%. Para la definición del "*Degree of Branching*" véase H. Frey et al., Acta polim. 1997, 48, 30.

20 Se entiende por número de color el número de color de Hazen, que se determina de acuerdo con la invención según DIN ISO 6271, ASTM D 1209. Como estándar de calibración para la determinación de la impresión de color se usa una solución de cobalto-platinato. A diferencia de DIN ISO 6271 y ASTM D 1209 en el marco de la invención se mide una solución al 50 % en peso del poliéter que va a ser analizado en dimetilacetamida a 23 °C.

25 Como alcoholes difuncionales pueden usarse etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, polieterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, o politetrahidrofurano.

30 Además pueden usarse dioles ramificados, como por ejemplo propilenglicol, 2-metilpropanodiol, neopentilglicol, 2-metilbutanodiol, 2- o 3-metilpentanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol o 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol. Evidentemente pueden usarse también alcoholes difuncionales también en mezcla. De acuerdo con la invención, pueden condensarse previamente también alcoholes difuncionales hasta dar oligómeros terminados en OH y a continuación THEIC y dado el caso añadir el alcohol monofuncional. De este modo pueden obtenerse así mismo

35 polímeros altamente ramificados con estructuras lineales de bloque.

La relación de alcoholes difuncionales a THEIC es fijada por el experto dependiendo de las propiedades deseadas del poliéter. Por regla general, la cantidad del o de los alcoholes difuncionales es 0 a 99 mol %, preferiblemente 1 - 99, de modo particular preferiblemente 1 - 80 % mol y de modo muy particular preferiblemente 1 - 75 % mol y en particular 1 a 70 % molar, referida a la cantidad total de todos los alcoholes en mol. Al respecto, pueden obtenerse también copoliéteres de bloque, mediante adición alternante de dioles en el curso de la reacción, por ejemplo poliéteres terminados en dioles.

40 Como reactivos de modificación se usan compuestos que exhiben grupos reactivos con los grupos OH. Estos pueden ser añadidos a la reacción en cualquier instante. Así, pueden colocarse juntos previamente THEIC, reactivos de modificación y dado el caso alcohol difuncional y ser sometidos a condensación en una etapa, pero puede también realizarse la condensación previa de THEIC sólo o junto con un alcohol difuncional y añadir el reactivo de modificación durante o justo después de concluir la condensación previa.

50 Como reactivos de modificación previa se usan moléculas, que exhiben sólo un grupo alcohol (monoles), que exhiben por lo menos un grupo ácido, por lo menos un grupo anhídrido, por lo menos un grupo isocianato, por lo menos un grupo amino o por lo menos un grupo ácido fosfónico. Al respecto, los reactivos de modificación se usan sólo en cantidades tales que no se obtienen productos entrecruzados.

Aparte de los grupos reactivos con grupos OH, los reactivos de modificación pueden portar otros grupos funcionales, como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éster, grupos ácido carboxílico o sus derivados, grupos ácido sulfónico sus derivados, grupos ácido fosfónico o sus derivados, grupos silano, grupos siloxano, o radicales alquilo de cadena corta o larga.

55 Para la modificación con grupos mercapto se usa por ejemplo mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios se

5 generan por ejemplo mediante incorporación de alcoholes que tienen grupos amino, como trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Mediante la adición de ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ácido adípico, tereftalato de dimetilo o ésteres de ácidos tricarboxílicos, se generan grupos éster. Además, pueden obtenerse grupos éster mediante reacción de los grupos OH con lactonas, en especial con caprolactona. Mediante reacción con alcanoles o alcanodíoles de cadena larga se incorporan radicales alquilo de cadena larga. La reacción con alquil- o arilisocianatos, - diisocianatos o - oligoisocianatos genera los correspondientes poliéteres que exhiben grupos uretano.

10 Si debieran añadirse los reactivos de modificación justo en una segunda etapa después de la condensación previa de THEIC y dado el caso alcohol difuncional, se usan como reactivos de modificación preferiblemente compuestos que tienen grupos ácido, halogenuro de ácido, anhídrido o isocianato o lactonas, como caprolactona. Al respecto, con el uso lactonas puede controlarse la longitud de las cadenas de éster, mediante la cantidad usada de lactona. En otra forma de realización pueden usarse también varios reactivos de modificación, por ejemplo puede reaccionar un reactivo de modificación en la primera etapa junto con THEIC y dado el caso del alcohol difuncional y a
15 continuación en una segunda etapa añadirse otro reactivo de modificación al producto de reacción de la primera etapa.

Además, los condensados previos pueden transformarse mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, en polieterpolioles con alta funcionalidad que contienen cadenas lineales de poliéter con polaridad ajustable.

20 Si para la transformación en hidrófobos se usan los reactivos de modificación, se usan preferiblemente monoalcanoles con más de 3, de modo particular preferiblemente más de 6 átomos de C.

Preferiblemente se agregan máximo 200, preferiblemente máximo 100 y de modo particular preferiblemente máximo 50 % molar de reactivo de modificación, referido a la cantidad total de THEIC.

25 Para acelerar la reacción se agregan catalizadores o mezclas de catalizadores. Son catalizadores adecuados por ejemplo ácidos con un valor pKa inferior a 2,2, de modo particular se prefieren los ácidos fuertes.

Son ejemplos de ácidos con un valor pKa inferior a 2,2 por ejemplo ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fosforoso (H_3PO_3), ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), ácido polifosfórico, hidrogenosulfato (HSO_4^-), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido clorosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido triclorometanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido p-toluenosulfónico.

30 Otros ejemplos de catalizadores ácidos de acuerdo con la invención son los intercambiadores iónicos ácidos o resinas de intercambio iónico. Resina de intercambio iónico es la denominación genérica de sólidos o líquidos que son capaces de absorber iones cargados positiva o negativamente de una solución de electrolitos, con entrega de cantidades equivalentes de otros iones. Preferiblemente se usan granos y partículas sólidos, cuya matriz es obtenida por condensación (fenol-formaldehído) o por polimerización (copolímero de estireno y divinilbenceno así
35 como metacrilatos y divinilbenceno).

Los intercambiadores iónicos ácidos usados de acuerdo con la invención portan por ejemplo grupos ácido sulfónico, grupos ácido carboxílico o ácido fosfónico. También pueden emplearse intercambiadores iónicos que poseen un armazón hidrofílico de celulosa o consisten en dextrano entrecruzado o agarosa, y grupos funcionales ácidos, por ejemplo grupos carboxilmetilo o sulfoetilo. Pueden emplearse también intercambiadores iónicos inorgánicos, como
40 zeolitas, montmorillonita, paligorsquita, bentonita y otros silicatos de aluminio, fosfato de zirconio, titanowolframato y hexacianoferrato de níquel (II). Para intercambiadores iónicos véase también RÖMPP, Chemisches Lexikon, versión en línea 3.0, o "Ion Exchangers" de F. De Dardel y T. V. Arden, publicados en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, entrega electrónica 2007. Los intercambiadores iónicos ácidos son obtenibles por ejemplo en forma sólida o disuelta, bajo las denominaciones de producto Amberlite™, Ambersept™ o Amberjet™ de la compañía
45 Rohm y Haas.

Particularmente preferidos como catalizadores de acuerdo con la invención son ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido clorosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido triclorometanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o intercambiadores iónicos ácidos.

50 De modo muy particular se prefieren ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o intercambiadores iónicos ácidos.

La adición de ácido como catalizador ocurre en general en una cantidad de 50 ppm a 10 % en peso, preferiblemente de 100 ppm a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 1000 ppm a 3 % en peso referida a la cantidad de alcohol o mezcla de alcohol usada.

Si como catalizador se usa una resina de intercambio iónico ácido, entonces se añade comúnmente una cantidad de 1000 ppm a 30 % en peso, preferiblemente de 1 - 25 % en peso, de modo particular preferiblemente 120 % en peso, referida a la cantidad de alcohol o mezcla de alcohol usados. Evidentemente pueden usarse también los catalizadores en mezcla.

5 Además es posible controlar la reacción de policondensación, tanto mediante adición del catalizador adecuado como también mediante elección de una adecuada temperatura. Además, mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de residencia, se ajusta el peso molecular promedio de los polímeros, así como su estructura.

10 La reacción ocurre comúnmente a una temperatura de 0 a 250 °C, preferiblemente 60 a 220°C, de modo particular preferiblemente a 100 a 200°C y de modo muy particular preferiblemente a 130 a 180°C, en ausencia de solvente o en solución. Al respecto pueden usarse en general todos los solventes que son inertes respecto a los respectivos reactivos. Si se emplean solventes, se usan preferiblemente solventes orgánicos como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o naftasolvente.

15 En una forma particularmente preferida de realización, se conduce la reacción de condensación inicialmente en presencia de agua como solvente o bien como mediador de disolución. El agua añadida para promover la solubilidad puede ser eliminada del equilibrio de reacción, durante el curso de la reacción conjuntamente con el agua de reacción adicional redundante para acelerar la reacción, por ejemplo mediante destilación, dado el caso bajo presión reducida.

20 La producción de los polieterpolioles de elevada funcionalidad de acuerdo con la invención ocurre principalmente en el intervalo de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferiblemente a 1 mbar a 5 bar, en reactores que son operados en modo de lote, de modo semicontinuo o continuamente.

25 Preferiblemente la reacción es ejecutada en un denominado "modo de operación de un recipiente", en el cual se coloca previamente en su totalidad THEIC y alcohol difuncional y/o reactivo de modificación y dado el caso solvente y se ejecuta la reacción en un reactor de retromezcla. Son imaginables también conducciones de reacción en un sistema reactor de varias etapas, por ejemplo una cascada de reactores o un reactor de tubos. En una forma preferida alternativa de operación de la presente invención, puede ejecutarse la reacción en un amasador, extrusor, aparato de mezcla intensa o secador de palas.

La reacción puede ser ejecutada también dado el caso recurriendo a ultrasonido o radiación microondas.

30 Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, puede reducirse la temperatura a un intervalo en el cual la reacción entra en estado de detención y el producto de condensación es estable al almacenamiento.

Además, puede desactivarse el catalizador, por ejemplo por adición de un componente básico, como una base de Lewis o una base orgánica o inorgánica.

35 Mediante el ajuste previamente mencionado en las condiciones de reacción y dado el caso mediante la elección del solvente adecuado, pueden procesarse los productos de acuerdo con la invención después de la producción, sin purificación adicional.

40 En otra forma preferida de realización, se purifica el producto de reacción mediante arrastre, es decir mediante eliminación de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ello puede desactivarse el catalizador, después de alcanzar el grado deseado de rendimiento. A continuación se eliminan los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo solvente, monómeros de partida, productos de escisión fácilmente volátiles, oligómeros fácilmente volátiles o compuestos cíclicos o agua, por destilación, dado el caso con introducción de un gas, preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono o aire, dado el caso a presión reducida. En una forma preferida de realización, se libera al producto de los componentes volátiles en un evaporador de capa delgada.

45 En una forma particularmente preferida de realización, por subsiguiente modificación con reactivo de modificación, antes del uso del reactivo de modificación, se purifica como se describió anteriormente el condensado previo obtenido a partir de THEIC y dado el caso alcohol difuncional.

50 Debido a la naturaleza de los monómeros de partida, es posible que de la reacción puedan resultar productos de condensación con diferentes estructuras, que exhiben ramificaciones y unidades cíclicas, pero ningún entrecruzamiento. Al respecto, el número de grupos reactivos surge de la naturaleza de los monómeros empleados y del grado de policondensación, el cual se elige de acuerdo con la invención de modo que no se alcance el punto de formación de gel.

Los polieterpolioles de acuerdo con la invención exhiben temperaturas de vidrio que son inferiores a 70 °C,

preferiblemente inferiores a 50 °C, de modo particular preferiblemente inferiores a 30 °C y en particular inferiores a 0 °C.

Los poliéteres altamente ramificados, con elevada funcionalidad formados según el método de acuerdo con la invención, se disuelven tienen diferentes solventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas alcohol/agua, acetona, 2-butanona, etilacetato, butilacetato, metoxipropilacetato, metoxietilacetato, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, etilencarbonato o propilencarbonato.

Una gran ventaja del método de acuerdo con la invención radica en su rentabilidad. Tanto la reacción hasta el producto de policondensación como también la reacción de los productos de condensación hasta poliéteres con otros grupos funcionales o elementos, pueden ocurrir en un dispositivo de reacción, lo cual es ventajoso desde el punto de vista técnico y económico.

Los polieteroles altamente o hiperramificados con elevada funcionalidad de acuerdo con la invención pueden ser usados de modo técnicamente ventajoso, entre otros, como promotores de adherencia, agentes de tixotropía, modificadores de reología de polímeros, en colores para impresión o como elementos para la producción de polímeros por poliadición o policondensación, por ejemplo de lacas, recubrimientos, adhesivos, agentes de sellado, elastómeros por fusión o espumas.

Son adecuados en particular para la producción de colores para impresión, como impresión flexográfica a color, impresión en rotograbado a color, impresión a color en offset o serigrafía a color así como para la producción de lacas a color. En particular son adecuados los poliéteres de acuerdo con la invención para la producción de colores para impresión muy fluidos, como impresión flexográfica a color o impresión en rotograbado a color para la impresión de empaques. Ellos pueden ser usados para diferentes propósitos en colores para impresión, pero en particular como agentes aglutinantes, dado el caso también en mezcla con otros agentes aglutinantes. En particular los poliéteres con alta funcionalidad de acuerdo con la invención, son adecuados en aplicaciones en las cuales interfieren las manchas, como en lacas, recubrimientos y colores.

Los poliéteres de acuerdo con la invención son formulados para este propósito, por ejemplo con solventes, colorantes, otros agentes aglutinantes así como aditivos típicos de los colorantes para impresión adecuados. Respecto a otros detalles sobre la formulación y producción de colores para impresión con polímeros hiperramificados, se remite expresamente al documento WO 02/36695 así como el documento WO 02/26697, en particular a las realizaciones en el documento WO 02/36695, página 10, fila 19 a página 15, fila 14 así como el documento WO 02/36697, página 7, fila 14 a página 10, fila 18 así como los ejemplos citados en dichos escritos.

Los colorantes para impresión que contienen poliéteres de acuerdo con la invención, exhiben una adherencia a los sustratos particularmente buena, hasta ahora no conocida, en particular a láminas de metal y/o polímero y muestran un brillo de color particularmente alto.

Por ello los colores para impresión son adecuados también de manera muy particular para la producción de laminados de dos o más láminas de polímero y/o metal, en las cuales se imprime una lámina con una o más capas de un color para impresión y sobre la capa impresa se monta una segunda lámina. Tales compuestos son usados por ejemplo para la producción de empaques.

En otra forma preferida de realización se usan los polieteroles con alta funcionalidad de acuerdo con la invención como componente de agente aglutinante, por ejemplo en masas comunes de recubrimiento, como lacas, dado el caso junto con otros agentes aglutinantes que exhiben grupos hidroxilo o amino, por ejemplo con hidroxil(met)acrilatos, hidroxiestiril(met)acrilatos, poliésteres lineales o ramificados, poliéteres, policarbonatos, resinas de melamina o resinas de urea-formaldehído, junto con compuestos reactivos frente a funciones hidroxilo y dado el caso respecto a funciones carboxi, por ejemplo con isocianatos, isocianatos enmascarados, epóxidos y/o aminoplastos, preferiblemente isocianatos, epóxidos o aminoplastos, de modo particularmente preferido con isocianatos o epóxidos y de modo muy particularmente preferido con isocianatos. Por ejemplo en "Polyurethane für Lacke und Beschichtungen" de Manfred Bock, Vincentz Verlag, Hannover 1999 se describen tales masas de recubrimiento.

Los isocianatos son por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO promedio de por lo menos 1,8, preferiblemente 1,8 a 5 y de modo particular preferiblemente 2 a 4, así como sus isocianuratos, oxadiazintronas, iminoxadiazindionas, ureas, biurettes, amidas, uretanos, alofanatos, carbodiimidas, uretoniminas y uretdionas.

Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos comunes los diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del diisocianato de lisina, trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, diisocianatos

cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenil, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difenileter-4,4'-diisocianato.

Pueden estar presentes también mezclas de los mencionados diisocianatos.

Como poliisocianatos entran en consideración por ejemplo poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, poliisocianatos que exhiben grupos uretdiona, poliisocianatos que exhiben grupos Biuret, poliisocianatos que exhiben grupos amido, poliisocianatos que exhiben grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona o iminoxadiazindiona, poliisocianatos modificados con carbodiimida o uretonimina de alquilendiisocianatos C₄-C₂₀ rectos o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total con 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

Los di y poliisocianatos utilizables tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 1 a 60 % en peso referido al di y poliisocianato (mezcla), preferiblemente 2 a 60 % en peso y de modo particular preferiblemente 10 a 55 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos mencionados anteriormente, o sus mezclas.

De modo particular se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano, de modo muy particular se prefieren isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato, en particular se prefiere hexametilendiisocianato.

Además se prefieren

1) Poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Aquí se prefieren en particular los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular los que se basan en hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. Los isocianuratos presentes al respecto son en particular tris-isocianatoalquil- o bien tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, los cuales representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o mezclas de sus homólogos superiores que exhiben más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, en particular 15 a 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 4,5.

2) Uretidionadiisocianatos con grupos isocianato unidos de modo aromático, alifático y/o cicloalifático, preferiblemente unidos de modo alifático y/o cicloalifático, y en particular los que se derivan de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Los uretidionadiisocianatos son productos cíclicos de dimerización de diisocianatos. Los uretidionadiisocianatos pueden ser usados en las preparaciones de acuerdo con la invención como componente único o en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados bajo 1).

3) Poliisocianatos que exhiben grupos biuret con grupos isocianato unidos de modo aromático, cicloalifático o alifático, preferiblemente unidos de modo cicloalifático o alifático, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que exhiben grupos biuret exhiben en general un contenido de NCO de 18 a 23 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 4,5.

4) Poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de modo aromático, alifático o cicloalifáticos, preferiblemente unidos de modo alifático o cicloalifático, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes mono o polivalentes como por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (laurilalcohol), 2-etilhexanol, estearilalcohol, cetilalcohol, laurilalcohol, etilenglicolmonometiléteres, etilenglicolmonoetiléteres, 1,3-propanodiolmonometiléteres, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol o sus mezclas. Estos poliisocianatos que exhiben grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,5 a 4,5.

5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferiblemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona pueden ser producidos a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona, preferiblemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona pueden ser producidos a

partir de diisocianatos por medio de catalizadores especiales.

7) Poliisocianatos modificados con carbodiimida y/o uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 7) pueden ser usados en mezcla, dado el caso también en mezcla con diisocianatos.

5 Los grupos isocianato de los di o poliisocianatos pueden estar presentes también en forma enmascarada. Como agentes de enmascaramiento para grupos NCO son adecuados por ejemplo oximas, fenoles, imidazoles, pirazoles, pirazolinonas, triazoles, dicetopiperazinas, caprolactama, ésteres de ácido malónico o compuestos como se mencionan en las publicaciones de Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 y Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28, de D.A. Wicks y Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 36 (1999), 148 - 172 y Prog. Org. Coat. 41 (2001), 1 - 83 así como en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XIV/2, 61 y siguientes, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1963.

15 Al respecto, se entienden por agentes de enmascaramiento o bien de bloqueo, los compuestos que transforman los grupos isocianato en grupos isocianato bloqueados (enmascarados o bien protegidos), que entonces por debajo de la denominada temperatura de eliminación del bloqueo no muestran las reacciones comunes de un grupo isocianato libre. Tales compuestos con grupos isocianato bloqueados están para aplicación comúnmente en agentes de recubrimiento de doble endurecimiento o en lacas en polvo, que tienen curado final mediante curado por grupos isocianato.

Los compuestos de epóxido son aquellos con por lo menos uno, preferiblemente con por lo menos dos, de modo particular preferiblemente dos a diez grupos epóxido en la molécula.

20 Entran en consideración por ejemplo olefinas con grupos epóxido, glicidilésteres (por ejemplo glicidil(met)acrilato) de ácidos carboxílicos saturados o insaturados o glicidiléteres de polioles alifáticos o aromáticos. Tales productos son ofrecidos en el mercado en gran número. Se prefieren particularmente compuestos de poliglicidilo del Bisfenol tipo A-, -F- o -B y glicidiléteres de alcoholes polifuncionales, por ejemplo del butanodiol, del 1,6-hexanodiol, de la glicerina y del pentaeritritol. Son ejemplos de tales compuestos de poliepóxido Epikote® 812 (valor de epóxido: aproximadamente 0,67 mol/100g) y Epikote® 828 (valor de epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100g), Epikote® 1001, Epikote® 1007 y Epikote® 162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,61 mol/100g) de la compañía Resolution, Rütapox® 0162 (valor de epóxido: aproximadamente 0,58 mol/100g), Rütapox® 0164 (valor de epóxido: aproximadamente 0,53 mol/100g) y Rütapox® 0165 (valor de epóxido: aproximadamente 0,48 mol/100g) de la compañía Bakelite AG, Araldit® DY 0397 (valor de epóxido: aproximadamente 0,83 mol/100g) de la compañía Vantico AG.

30 Además entran en consideración compuestos con grupos metilol o alquilalcoxi activos, en particular grupos metilalcoxi, como por ejemplo productos de reacción de formaldehído con aminas transformados en éter, como melamina, urea etc., productos de adición de fenol/formaldehído, siloxano o grupos silano y anhídridos, como se describen por ejemplo en el documento de EEUU 5,770,650.

35 Entre los aminoplastos preferidos, ampliamente difundidos y conocidos desde el punto de vista técnico, son utilizables preferiblemente de modo particular resinas de urea y resinas de melamina, como por ejemplo resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina-fenol-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído.

Como resinas de urea son adecuadas aquellas que son obtenibles y dado el caso pueden ser modificadas por reacción de ureas con aldehído.

40 Como ureas son adecuadas urea, ureas sustituidas en N o disustituidas en N,N', como por ejemplo N-metilurea, N-fenilurea, N,N'-dimetilurea, hexametilendiurea, N,N'-difenilurea, 1,2-etilendiurea, 1,3-propilendiurea, dietilentiurea, dipropilentiurea, 2-hidroxipropilendiurea, 2-imidazolidinona (etilenurea), 2-oxohexahidropirimidina (propilenurea) o 2-oxo-5-hidroxihexahidropirimidina (5-hidroxipropilenurea).

45 Dado el caso, las resinas de urea pueden ser modificadas parcial o totalmente, por ejemplo mediante reacción con alcoholes mono o polifuncionales, amoníaco o bien aminas (resinas de urea modificadas de modo catiónico) o con (hidrogeno)sulfitos (resinas de urea modificadas de modo aniónico), en particular son adecuadas las resinas de urea modificadas con alcohol.

Como alcoholes entran en consideración para la modificación alcoholes C₁-C₆, preferiblemente alcohol C₁-C₄ y en particular metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-butanol.

50 Como resinas de melamina son adecuadas aquellas que son obtenibles y dado el caso pueden ser modificadas total o parcialmente por reacción de melamina con aldehídos.

Como aldehídos son adecuados en particular formaldehído, acetaldehído, iso-butiraldehído y glioxal.

Las resinas de melamina-formaldehído son productos de reacción de la transformación de melamina con aldehído, por ejemplo los aldehídos mencionados anteriormente, en particular formaldehído. Dado el caso los grupos metilol obtenidos son modificados mediante formación de éter con los alcoholes mono o polivalentes mencionados anteriormente. Además, pueden modificarse las resinas de melamina-formaldehído también como se describió anteriormente, mediante reacción con aminas, ácidos aminocarboxílicos o sulfitos.

Mediante la acción de formaldehído sobre mezclas de melamina y urea o bien sobre mezclas de melamina y fenol surgen resinas de melamina-urea-formaldehído o bien resinas de melamina-fenol-formaldehído, así mismo utilizables de acuerdo con la invención.

La producción del aminoplasto mencionado ocurre según métodos de por sí conocidos.

Son ejemplos mencionados de modo particular las resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas monoméricas o poliméricas de melamina y resinas de melamina con introducción parcial o total de grupos alquilo, resinas de urea, por ejemplo metilolureas como resinas de formaldehído-urea, alcoxiureas como resinas butiladas de formaldehído-urea, pero también emulsiones de N-metilolacrilamida, emulsiones de iso-butoxi metilacrilamida, polianhídridos, como por ejemplo anhídrido de ácido polisuccínico, y siloxanos o silanos, por ejemplo dimetildimetoxisilanos.

De modo particular se prefieren resinas de aminoplasto como resinas de melamina-formaldehído o resinas de formaldehído-urea.

Además, los poliéteres con alta funcionalidad de acuerdo con la invención pueden reaccionar también con ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados o sus derivados, por ejemplo ácido (met)acrílico o (met)acrilatos, por lo menos parcialmente esterificados o transesterificados, de modo que surgen carbonatos de los poliésteres que tienen grupos hidroxilo con los ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, que pueden ser usados por ejemplo como monómeros o agentes de entrecruzamiento en masas de recubrimiento curables por radiación.

Las lacas, en las cuales son utilizables como agentes aglutinantes los poliéteres con alta funcionalidad de acuerdo con la invención, preferiblemente polieteroles de alta funcionalidad, pueden ser lacas base convencionales, lacas base de agua, lacas base líquidas esencialmente libres de solvente y de agua (sistemas 100%), lacas base sólidas esencialmente libres de solvente y de agua (lacas en polvo y lacas en polvo pigmentadas) o dispersiones de laca en polvo dado el caso pigmentadas, esencialmente libres de solvente (lacas base de pasta de polvo). Ellas pueden ser curables por vía térmica, por radiación o por doble endurecimiento, y entrecruzarse consigo mismas o con el exterior.

Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas de modo particular para el recubrimiento de sustratos como madera, papel, textil, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción, como ladrillo moldeado de cemento y placas de cemento y fibra, y en particular de metales o metales recubiertos.

Para el recubrimiento se recubre comúnmente con las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención, de manera de por sí conocida, a continuación se seca para la eliminación del solvente dado el caso presente, y se cura.

El recubrimiento de los sustratos ocurre según métodos comunes, conocidos por los expertos, en los que se aplica por lo menos una masa de recubrimiento de acuerdo con la invención sobre el sustrato que va a ser recubierto, con el grosor deseado y se eliminan los componentes volátiles. Este procedimiento puede repetirse una o varias veces, en caso de desearse. La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo salpicando, aplicando con masilla, con raqueta, mediante cepillo, mediante rodillos, enrollando, o regando. Por regla general el grosor del revestimiento está en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Después de la reacción, por consiguiente sin otra modificación, los poliéteres de alta funcionalidad formados según el método de acuerdo con la invención, están terminados con grupos hidroxilo. Ellos se disuelven bien en diferentes solventes, por ejemplo en alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetatos, butilacetato, metoxipropilacetato, metoxietilacetato, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, etilencarbonato o propilencarbonato.

La presente invención debería ser aclarada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Análisis y métodos de prueba:

Se analizaron los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares mediante cromatografía de permeación

en gel, con un refractómetro como detector. Como fase móvil se empleó, cuando no se indique de otro modo, dimetilacetamida, como estándar para la determinación del peso molecular se usó polimetilmetacrilato (PMMA).

5 La medición de DSC ocurrió con un calorímetro de flujo de calor DSC-7 de la compañía Perkin-Elmer. Para ello se pesaron 5-7 mg de la muestra en un crisol de aluminio y se midieron en un intervalo de temperatura de -100 a + 100 °C a una tasa de calentamiento y enfriamiento de 10 K·min⁻¹. Se determinaron la temperatura de transición al vidrio (T_g) o bien el punto de fusión (p.f.) a partir de la segunda curva de calentamiento.

La determinación del número OH (mg KOH/g) ocurrió según DIN 53240, parte 2.

Ejemplo 1 (Comparación): Producción de un polieterpoliol a base de THEIC siguiendo el documento de EEUU 3,293,224

10 La policondensación fue ejecutada en un matraz de vidrio de 2 L equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 522 g de THEIC, 150 g de agua y 6,4 g de ácido sulfúrico (95 % en peso) a 80°C y se agitó a presión normal por 1 h. Después, se elevó la temperatura interior a 130°C, en lo que se separaron por destilación el agua de reacción que surgió y los componentes secundarios volátiles. Ahora se aumentó lentamente la temperatura hasta 165°C y se recolectó el destilado que pasó. Después de 2h de reacción a
15 165°C se colocó la mezcla de reacción caliente en un platillo de aluminio y se enfrió.

El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: 53 °C

GPC: Mn = 2500, Mw = 20000 [g/mol]

Ejemplo 2: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y 1,4-butanodiol

20 La policondensación fue ejecutada en un matraz de vidrio de 2 L equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 261,2 g de THEIC, 90,1 g de 1,4-butanodiol, 100 g de agua y 1 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 3 h. Después se aumentó lentamente la temperatura a 165°C, se agitó por 3 h, y se recolectó el destilado que pasó. Después se colocó la mezcla de reacción caliente en un platillo de aluminio y se enfrió.

25 El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: 30,6 °C

GPC: Mn = 2000, Mw = 7600 [g/mol]

Número OH: 325 mg KOH/g

Ejemplo 3: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y 1,5-pentanodiol

30 Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 2 L, equipado con agitador, recipiente de adición, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 522,6 g de THEIC, 200 g de agua y 1 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 1 h. Después se aumentó lentamente la temperatura a 150°C y se recolectó como destilado el agua (200g) usada. Después se redujo la temperatura a 100
35 °C y se añadieron 208,3 g de 1,5-pentanodiol. Ahora se aumentó la temperatura a 160°C, con lo que pasó más destilado.

Después de una duración de reacción de 3 h, se colocó la mezcla de reacción caliente en un platillo de aluminio y se enfrió.

El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: 15,6 °C

40 GPC: Mn = 1400, Mw = 2700 [g/mol]

Número OH: 377 mg KOH/g

Ejemplo 4: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y 1,10-decanodiol

45 Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 4 L, equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 783,9 g de THEIC, 441 g de 1,10-decanodiol, 200 g de agua y 3 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 1 h. Después se aumentó

lentamente la temperatura a 170°C y se eliminó el destilado que surgió. Después de una duración de reacción de 11 h se redujo la temperatura a 120 °C, se neutralizó con solución acuosa de NaOH al 50%, se colocó en un platillo de aluminio y se enfrió.

El producto exhibió los siguientes índices:

5 T_g: -20,1 °C

GPC: Mn = 1500, Mw = 16400 [g/mol]

Número OH: 243 mg KOH/g

Ejemplo 5: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y dietilenglicol

10 Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 4 L, equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 1045,2 g de THEIC, 424,2 g de dietilenglicol, 300 g de agua y 3 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 1 h. Después se aumentó lentamente la temperatura a 170°C, se agitó por 10 h, y se recolectó el destilado que pasó. Después se enfrió la mezcla de reacción a 120°C, se neutralizó con solución acuosa de NaOH al 50%, se colocó en un platillo de aluminio y se enfrió.

15 El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: -4°C

GPC: Mn = 2200, Mw = 63500 [g/mol]

Número OH: 243 mg KOH/g

20 **Ejemplo 6: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y polietilenglicol (peso molecular 200 g/mol)**

La policondensación fue ejecutada en un matraz de vidrio de 2 L equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 522,6 g de THEIC, 400 g de polietilenglicol (Pluriol E 200, BASF SE), 200 g de agua y 1 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 1 h. Después se aumentó lentamente la temperatura a 170°C, se agitó por 3 h, y se recolectó el destilado que pasó. Después se redujo la temperatura de reacción a 120°C, se colocó el producto caliente en un platillo de aluminio y se enfrió.

25 El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: -25 °C

GPC: Mn = 2900, Mw = 92000 [g/mol]

Número OH: 228 mg KOH/g

30 **Ejemplo 7: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y neopentilglicol (NPG)**

Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 4 L, equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 522,6 g de THEIC, 624,9 g de NPG, 300 g de agua y 3 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 2 h. Después se aumentó lentamente la temperatura interior por un periodo de tiempo de 8 h hasta 170°C, en lo que se recolectó el destilado que pasó. Después se enfrió la mezcla de reacción a 120°C, se neutralizó con solución acuosa de NaOH al 50%, se colocó en un platillo de aluminio y se enfrió.

35 El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: -19,4 °C

40 GPC: Mn = 900, Mw = 1800 [g/mol]

Número OH: 390 mg KOH/g

Ejemplo 8: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD)

Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 2 L, equipado con agitador, termómetro

5 interno y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 392,0 g de THEIC, 240,4 g de BEPD, 200 g de agua y 1 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 2 h. después se aumentó lentamente la temperatura interior por un periodo de tiempo de 8 h hasta 170°C, en lo que se recolectó el destilado que pasó. Después se enfrió la mezcla de reacción a 120°C, se neutralizó con solución acuosa de NaOH al 50%, se colocó en un platillo de aluminio y se enfrió.

El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: -14,7 °C

GPC: Mn = 800, Mw = 1600 [g/mol]

Número OH: 335 mg KOH/g

10 **Ejemplo 9: Producción de un polieterpoliol de acuerdo con la invención a base de THEIC y estearilalcohol**

15 Se ejecutó la reacción de policondensación en un matraz de vidrio de 4 L, equipado con agitador, termómetro interior y unidad de destilación. Se calentó la mezcla de 1045,2 g de THEIC, 108,2 g de estearil-alcohol, 300 g de agua y 3 g de ácido sulfúrico (al 95 % en peso) a 90°C y se agitó a presión normal por 3 h. Después se aumentó lentamente la temperatura a 150°C y se recolectó el destilado que pasó. Después de 2 h se enfrió la carga de reacción hasta 80°C y se colocó el producto en una cápsula de aluminio.

El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: 46,6 °C, P.f. 61,3 °C

GPC: Mn = 1000, Mw = 2100 [g/mol]

Número OH: 350 mg KOH/g

20 **Ejemplo 10 (Comparación): Producción de un polieterpoliol a base de pentaeritritol y trietilenglicol según WO 2009/101141.**

25 Se ejecutó la polimerización en un matraz de vidrio de 1L dotado con un agitador, enfriador de reflujo y un puente de destilación con conexión al vacío. Se sometió a vacío la mezcla de 225.9 g de pentaeritritol (1.66 mol), 249.1 g de trietilenglicol (1.66 mol) y 4.8 g de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico (1 % en peso) y a una presión de 12 mbar se calentó lentamente por medio de baño de aceite a 200°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, se agitó la mezcla de reacción por 15 h. Después se dejó enfriar la mezcla de reacción bajo vacío. Se recibió el producto crudo en 1 L de metanol y se separó por filtración el pentaeritritol que no reaccionó. Para la neutralización se agregaron a la solución de reacción 10 g de óxido básico de aluminio (MP ALUMINA B ACTIVITY SUPER I; 04571, MP Ecochrom), se agitó por 2 h y se incubó durante la noche a -20 °C. Después de la descongelación se separaron por filtración los componentes insolubles sobre Celite y a continuación se evaporó la mezcla de reacción en el evaporador rotativo a 40°C y un vacío de hasta 22 mbar, hasta que estaba seco.

30 Se purificó el producto crudo para la eliminación del etilenglicol que no reaccionó, dos veces por medio de evaporador de capa delgada a una temperatura de aceite de 195°C y una presión de 1-5*10⁻²mbar. Se obtuvieron 248 g de (52 % en peso) de polieterpoliol.

35 El producto exhibió los siguientes índices:

T_g: -32 °C

GPC: Mn = 1100, Mw = 13000 [g/mol], medido en hexafluorisopropanol como fase móvil.

Número OH: 450 mg KOH/g

40 La Tabla 1 muestra el comportamiento de solubilidad de en cada caso 1 g de los polieterpolioles de acuerdo con la invención, en 100 ml de solvente a temperatura ambiente.

Tabla 1

Polímero del ejemplo	Agua	Etanol	2-Butanona	Etilacetato	Butilacetato
1 (comparación)	+	-	-	-	-
4	-	-	+	-	-

7	-	+	+	+	+
8	-	+	+	-	-
+: Soluble -: No soluble					

5 Los polieterpolioles de acuerdo con la invención exhiben una solubilidad claramente mejor que el polímero de comparación 1 (homopolimerizado de THEIC), el cual es insoluble en muchos solventes corrientes como etanol, 2-butanona o etilacetato o butilacetato. Además, los polieteroles de acuerdo con la invención exhiben una temperatura de transición al vidrio (T_g) claramente menor, lo cual conduce a una claramente mejor formación de película en la aplicación en recubrimientos de superficies.

10 La Tabla 2 muestra los números de color de Hazen de los productos de acuerdo con la invención, medidos como solución al 50 % en peso en dimetilacetamida. Al respecto se determinó el número de color de Hazen según DIN ISO 6271, ASTM D 1209. Como estándar de calibración se usó una solución de cobalto-platinato. Para la medición se disolvieron los productos al 50 % en peso en dimetilacetamida y se colocó la solución antes de la medición de color por medio de jeringa desechable a través de un filtro de membrana entendido como adaptador de jeringa desechable, marca Sartorius Minisart RC 25 (tamaño de poro 0,45 micrómetros).

Polímero del ejemplo	Número de color (Hz)
2	29
3	41
4	32
5	96
6	24
7	37
8	71
9	38
10 (comparación)	820

Ejemplos 11 (Comparación) y 12: uso de poliéteres de acuerdo con la invención en formulaciones de laca

15 Producción de la laca:

Para la producción de las lacas se produjo una solución al 80 % en peso en butilacetato, a partir del polieterpoliol de acuerdo con la invención del ejemplo 7. El número OH de la solución fue 312 mg KOH/g.

20 Se ajustaron todas las mezclas de laca a un índice de 100 a temperatura ambiente, por consiguiente una relación estequiométrica de grupos isocianato a hidroxilo. Como isocianato se usó Basonat® LR 9046 de la compañía BASF SE, un poliisocianurato a base de hexametilendiisocianato con un contenido de NCO de aproximadamente 23,0 % en peso. Mediante adición de butilacetato, se ajustó la viscosidad a un tiempo de descarga de aproximadamente 20 s. Al respecto, se midió el tiempo de descarga con base en ISO 2431 y EN 535 en el vaso DIN 4, a temperatura ambiente. Se indica el intervalo de tiempo desde el comienzo del escurrimiento hasta la interrupción del hilo del líquido, en segundos.

25 Las lacas fueron aplicadas con rasqueta a temperatura ambiente con una barra de recubrimiento tipo caja a 180 µm en húmedo sobre una placa de acero como sustrato. Después del secado, el espesor de la capa de laca era en promedio de aproximadamente 40 µm.

30 Como ejemplo 11 de comparación se consideró una laca, que en lugar del polioliol del ejemplo 7 contenía exclusivamente Joncryl 922® de la compañía BASF SE, una solución al 80 % en peso de un polioliol de poliacrilato en butilacetato con un número OH de aproximadamente 140 mg KOH/g. El Joncryl 922® es una materia prima

comercial de laca. Por el contrario, en el ejemplo 12 se reemplazó 50 % en peso de Joncryl 922® usado por el polioliol del ejemplo 7.

La Tabla 3 da un vistazo sobre la composición del ejemplo de acuerdo con la invención y de la laca de comparación, las Tablas 4 y 5 sobre las propiedades comparativas.

5

Tabla 3:

Ejemplo Nr.	Fracción no volátil	11 (Comparación)		12	
			Sólido		Sólido
Basonat® LR 9046	100,0%	10,94	10,94	38,82	38,82
Polioliol del ejemplo 7	80,0%			28,13	22,50
Joncryl 922®	80,0%	30,00	24,00	28,13	22,50
Butilacetato	0%	15,50		30,00	
Masa de laca [g]		56,44	34,94	125,07	83,82
Fracción no volátil (NFA)		61,9%		67,0%	
Tiempo de escurrimiento		20s		19,7 s	

La fracción no volátil fue determinada secando 1 g de la mezcla de laca o bien del material de entrada por una hora a 125 °C en el horno con circulación de aire. El peso residual, referido al valor inicial (=100%), indica la fracción no volátil.

10 La tabla 4 muestra la determinación de la dureza de la laca mediante el aumento en la amortiguación del péndulo. Para ello, se secó la laca después de la aplicación, en sala de aire acondicionado por 4 días a temperatura ambiente (23°C) y humedad relativa de 50%, y a continuación 15 h a 60°C. La amortiguación del péndulo aparece según König en número de oscilaciones sobre la base de DIN EN ISO 1522.

Tabla 4

Ejemplo Nr.		11 (Comparación)		12	
Espesor de capa después de secado		35 - 45 µm		35 - 45 µm	
Tiempo de formación de gel	(h : min)	4h 59min		15h 36min	
Aumento en pend.	4 h	---	---	---	---
Aumento en pend.	7 h	14	13	---	---
Aumento en pend.	24 h	55	54	35	37
Aumento en pend.	4 d	70	69	112	112
Aumento en pend.	4 d + 15 h a 60 °C	83	81	119	118

15

La tabla 5 muestra la determinación de las propiedades de la laca después de secar al aire, calcinar y almacenar. Para ello se dejan secar las lacas al aire después de la aplicación, por 15 min. a 23 °C y humedad relativa de 50 % y a continuación se calcinan por 30 minutos a 60 °C. Las lacas así producidas son almacenadas por 5 días a 23 °C y humedad relativa de 50% y a continuación son medidas. En la tabla 5 se indican los resultados. Al respecto la prueba de doble recorrido ocurre en acetona con un hisopo de algodón empapado en acetona. Éste fue frotado manualmente con doble recorrido sobre la laca, hasta que la laca estuvo desgastada por el roce sobre la lámina. Se indica el número de recorridos dobles requeridos para ello. Con cien recorridos se interrumpió el ensayo, es decir el valor 100 indica que la laca en esta prueba no pudo ser desgastada.

20

Se determinó la adherencia con corte reticular según DIN 53151 en notas, al respecto, la nota 0 indica la mejor

nota, es decir ninguna disolución visible de la laca.

5 Se determinó la estabilidad a la rayadura según la prueba Scotch-Brite (prueba de rayadura). Para ello se aplicó a un martillo de cerrajero de 500 g con doble cinta adhesiva en la cabeza un fieltro de fibras (Scotchbrite, 7448 tipo S ultrafino). Se mantuvo entonces el martillo con dos dedos en el mango y con dobles recorridos homogéneos sin inclinarlo y sin aplicación adicional de presión se movió hacia adelante y hacia atrás sobre una línea en la película de laca. Se midió el brillo de la superficie después de 10 o bien 50 recorridos dobles. Después de la medición del brillo, antes de otra carga se atemperó la laca por 60 minutos en el horno de circulación forzada a 60 °C (reflujo) y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El brillo fue determinado en sentido transversal a la dirección de la fricción. El fieltro de fibra fue renovado en cada caso después de un ciclo de carga. La medición del brillo ocurrió con el aparato de medición de brillo Mikro TRI-Gloss a 20° y ángulo de incidencia de 60°.

Tabla 5

Ejemplo nr.		11	12
		(comparación)	
Espesor de capa		35-45 µm	35-45 µm
Corte reticular	(nota)	0	0
Prueba de acetona	(Recorrido doble)	100	100
Prueba de rayadura	Brillo (60°)	98,5	101,0
Prueba de rayadura	10 DR (60°)	21,1	35,5
Prueba de rayadura	50 DR (60°)	13,4	32,5
Prueba de rayadura	Reflujo (60°)	20,2	78,1
Prueba de rayadura	Brillo (20°)	92,6	93,6
Prueba de rayadura	10 DR (20°)	5,8	9,2
Prueba de rayadura	50 DR (20°)	3,0	7,5
Prueba de rayadura	Reflujo (20°)	10,0	61,9

Resultado de las pruebas:

15 El uso de los polímeros de acuerdo con la invención conduce a una prolongación del tiempo de formación de gel y con ello la capacidad de ser procesada así como un mejoramiento de la dureza, para elasticidad y dureza comparables en el corte reticular. Así mismo, el uso de los polímeros de acuerdo con la invención conduce a un claro mejoramiento de la estabilidad a la rayadura (véanse Tablas 4 y 5).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de poliéteres con elevada funcionalidad, no entrecruzados, con un número de color de Hazen inferior a 500, en el cual reaccionan tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC) y uno o varios alcoholes difuncionales y dado el caso reactivos de modificación con ayuda de catalizadores ácidos, en el que el número de color de Hazen es determinado según DIN ISO 6271, los poliéteres con elevada funcionalidad exhiben en promedio por lo menos cuatro grupos OH terminales o laterales y/o grupos OH terminales o laterales que reaccionan con reactivos de modificación, así como los reactivos de modificación exhiben sólo un grupo alcohol (monoles); por lo menos un grupo ácido, por lo menos un grupo anhídrido, por lo menos un grupo isocianato, por lo menos un grupo amino o por lo menos un grupo ácido fosfónico.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéter de elevada funcionalidad, no entrecruzado, exhibe una funcionalidad de 4 a 100 en promedio.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la cantidad de alcohol difuncional, referida a la cantidad de THEIC y alcohol difuncional, es de 1 a 99 % molar.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los alcoholes difuncionales son elegidos de entre el grupo consistente en monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, polieterpolioles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, 2-metilpropanodiol, neopentilglicol, 2-metilbutanodiol, 2- o 3-metilpentanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol o mezclas de dos o más de estos dioles.
- 20 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reactivo de modificación se usa un alcohol que tienen grupos mercapto, un alcohol que tiene grupos amino, y/o un alcohol hidrófobo.
- 25 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como reactivo de modificación se usa un reactivo elegido de entre el grupo consistente en compuestos que tienen grupos isocianato y compuestos que tienen anhídrido.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque no se usa reactivo de modificación.
- 30 8. Poliéteres con elevada funcionalidad, no entrecruzados, con un número de color Hazen inferior a 500, obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 7, en los que el número de color Hazen es determinado según DIN ISO 6271.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6 y 8, caracterizado porque los reactivos de modificación son elegidos de entre el grupo de: mercaptoetanol, trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, N,N dimetiletanolamina y ácido adípico.
- 35 10. Uso de un poliéter de elevada funcionalidad, no entrecruzado según la reivindicación 8, en colores para impresión, lacas o recubrimientos, como elemento para la producción de polímeros de poliadición o policondensación o como componente de lacas, recubrimientos, adhesivos, agentes de sellado, elastómeros por fusión o espumas.
- 40 11. Masas de recubrimiento que contienen un poliéter de alta funcionalidad, no entrecruzado, según la reivindicación 8.