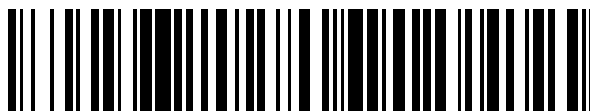


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 591**

51 Int. Cl.:

C09D 201/00 (2006.01)

C08G 64/14 (2006.01)

C09D 169/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2007 PCT/EP2007/055796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2008 WO08009516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07765383 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2046906**

54 Título: **Barnices a base de agua con policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados o híper-ramificados**

30 Prioridad:

20.07.2006 EP 06117539

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

09.05.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
BASF COATINGS GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**STEINMETZ, BERNHARD;
BRUCHMANN, BERND;
KÜDDE, ANKE;
SCHNEIDER, CLAUDIA y
NENNER, UDO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 611 591 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

Barnices a base de agua con policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados o híper-ramificados

La presente invención se refiere al uso de policarbonatos de alta funcionalidad, altamente ramificados o híper-ramificados a base de carbonatos de dialquilo o de fosgeno, difosgeno o trifosgeno y di- o polioles alifáticos, alifáticos/aromáticos o aromáticos en barnices a base de agua.

En el documento EP 01124907 B1 se describen óxidos de polietileno y de polipropileno para mejorar la capacidad de mojado de un barniz transparente sobre el barniz de base. En el documento DE 19904330 A1 se menciona el uso de polipropilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 900. Se describen propiedades de aplicación positivas al usar este aditivo. En el documento DE 3707388 A1 se describe un poli(óxido de propileno) de masa molecular media 900 como coloide de protección para filosilicatos, el cual se usa como aditivo de reología en placas a base de agua. Del documento WO 2007/135032 se conoce el uso de policarbonatos híper-ramificados en preparaciones de pigmentos que pueden ser a base de agua y se conoce su uso en barnices; los barnices pueden ser a color. Habitualmente se obtienen policarbonatos a partir de la reacción de alcoholes o fenoles con fosgeno o de la transesterificación de alcoholes o fenoles con carbonatos de dialquilo o de diarilo. Son significativos en la industria los policarbonatos aromáticos que se preparan a partir de bisfenoles, por ejemplo; hasta la fecha, en términos de su volumen en el mercado los policarbonatos alifáticos desempeñan un papel inferior. Véase al respecto también Becker/Braun, *Kunststoff-Handbuch* volumen 3/1, "Policarbonatos, poliacetales, poliésteres, ésteres de celulosa", editorial Carl-Hanser-Verlag, München 1992, páginas 118 - 119, y "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, editorial Wiley-VCH.

Los policarbonatos aromáticos o alifáticos descritos en la literatura son por lo regular lineales o están estructurados solamente con un grado muy bajo de ramificación.

Policarbonatos de alta funcionalidad de construcción definida se conocen apenas desde hace poco tiempo.

El documento WO 2005/026234 describe la producción de policarbonatos híper-ramificados así como, en términos generales, su uso en barnices y principalmente en tintas de impresión.

Sin embargo no se mencionan barnices a base de agua.

En la solicitud internacional de patente WO 2006/089940 se describen policarbonatos híper-ramificados, altamente ramificados o híper-ramificados así como, en términos generales, uso en placas pulverulentas.

No obstante, no se describen allí barnices a base de agua.

En la solicitud de patente europea no publicada, con el número de expediente 06114213.9 y la fecha de presentación 19.5.2006 se describen barnices pulverulentos con policarbonatos híper-ramificados, altamente ramificados o híper-ramificados.

Sin embargo no se describen aquí barnices a base de agua.

S. P. Rannard y N. J. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11729, describe la preparación de policarbonatos dendrímeros perfectamente ramificados mediante la reacción de carbonilbisimidazol como compuesto análogo a fosgeno con bis-hidroxietilamino-2-propanol.

Las síntesis para obtener dendrímeros perfectos son de muchas etapas y por lo tanto son costosas e inadecuadas para transferir a escala industrial.

D.H. Bolton y K. L. Wooley, *Macromolecules* 1997, 30, 1890, describen la preparación de policarbonatos aromáticos, híper-ramificados, de alto peso molecular, de alta rigidez mediante la reacción de 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano con carbonilbisimidazol.

Policarbonatos híper-ramificados pueden prepararse de acuerdo con el documento WO 98/50453. De acuerdo con el procedimiento descrito se hacen reaccionar nuevamente trioles con carbonilbisimidazol. Primero se generan imidazolidas que luego siguen reaccionando a nivel intermolecular hasta los policarbonatos. Según el procedimiento mencionado, los policarbonatos se obtienen como productos incoloros o de un color amarillo pálido, que son similares a la goma.

Scheel y colaboradores, *Macromol. Symp.* 2004, 120, 101, describen la preparación de policarbonatos a base de trietanolamina y carbonilbisimidazol, la cual, sin embargo, conduce a productos termolábiles.

Las síntesis mencionadas para obtener policarbonatos altamente ramificados o híper-ramificados presentan las siguientes desventajas:

a) los productos híper-ramificados o bien tienen alto punto de fusión, son similares a la goma, o bien son térmicamente lábiles por lo cual se limita ostensiblemente su capacidad de tratamiento posterior.

b) el imidazol que se libera durante la reacción tiene que retirarse de la mezcla de reacción lo cual es costoso y difícil de realizar.

5 c) los productos de reacción contienen siempre grupos terminales de imidazolidina. Estos grupos son lábiles y tienen que convertirse en grupos hidroxilo, por ejemplo mediante una etapa siguiente.

d) carbonildiimidazol es un producto químico comparativamente costoso que incrementa mucho los costes de las materias primas.

10 La presente invención tiene el objetivo fundamental de preparar barnices a base de agua que presentan propiedades mejoradas y/o una óptica mejorada. Lo principal fue mejorar las propiedades de humectación.

El objetivo pudo lograrse usando policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados como aditivo en barnizados de varias capas, que se componen de un barniz a base de agua y un barniz transparente y el barniz a base de agua contiene los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados.

15 Un objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados para reducir el límite de humectación en el barnizado de varias capas, preferiblemente el barnizado de dos capas con barniz de base acuosa y barniz transparente.

20 Durante el uso se adicionan los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados al barniz de base acuosa antes de su aplicación, preferiblemente una fracción de cantidad de 0,1 a 15 % en peso, respecto de su contenido de sólidos.

25 Otro objeto de la invención es el uso para una composición del barniz de base acuosa que contiene respectivamente uno o varios aglutinantes y dado el caso pigmentos, así como dado el caso materiales de carga, agentes de reticulación, solventes orgánicos y/o aditivos habituales en los barnices que adicionalmente contienen uno o varios policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados en una fracción de cantidad de 0,1 a 15 % en peso, respecto de su contenido de sólidos.

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados empleados para esto son líquidos o sólidos a temperatura ambiente (23 °C), preferiblemente líquidos y por lo regular tienen una temperatura de transición vítrea de -70 a 50 °C, preferiblemente de -70 a 20 °C y de modo particularmente preferible de -50 a +10 °C.

30 La temperatura de transición vítrea T_g se determina con el procedimiento DSC (Differential Scanning Calorimetry) de acuerdo con ASTM 3418/82; la velocidad de calentamiento es preferiblemente de 10 °C/min.

El índice de OH según la norma DIN 53240, parte 2, de los policarbonatos híper-ramificados es casi siempre de 100 mg KOH/g, o más, preferiblemente de 150 mg KOH/g o más.

35 La viscosidad según ISO 3219 de los policarbonatos en fusión a 175°C se encuentra entre 0 y 20000 mPas, preferiblemente 0 - 15000 mPas.

El peso molecular medio en peso M_w se encuentra casi siempre entre 1.000 y 150.000, preferiblemente desde 2000 hasta 120.000 g/mol, el peso molecular medio en número M_n entre 500 y 50.000, preferiblemente entre 500 y 40.000 g/mol.

40 Los policarbonatos presentan un efecto ventajoso en los barnices a base de agua según la invención, principalmente como adyuvantes para mejorar las propiedades de humectación.

45 En el contexto de esta invención, por policarbonatos híper-ramificados se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo y carbonato o de cloruro de carbamilo que son irregulares tanto al nivel estructural como también molecular. Por una parte, pueden estructurarse a partir de una molécula central de modo análogo a los dendrímeros aunque con una longitud de cadena irregular de las ramas. Por otra parte, también pueden estructurarse linealmente, con grupos laterales funcionales ramificados, o pueden tener partes de la molécula que son lineales o ramificadas, como combinación de ambos extremos. Para la definición de polímeros dendrímeros e híper-ramificados 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.

50 Por "altamente ramificado" e "híper-ramificado" en el contexto de la presente invención se entiende que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir el número medio de conexiones dendríticas más el número medio

de los grupos extremos por molécula, dividido por la suma de número medio de las conexiones dendríticas, el número medio de las conexiones lineales y el número medio de los grupos extremos, multiplicado por 100 es de 10 a 99,9 %, preferiblemente de 20 a 99 %, particularmente preferible de 20 - 95 %.

5 Por "dendrímico" en el contexto de la presente invención se entiende que el grado de ramificación es de 99,9 - 100%. Para la definición del "Degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Una característica importante de los policarbonatos es que estos no sean reticulados. "No reticulados" en el contexto de este documento significa que está presente un grado de reticulación de menos de 15% en peso, preferiblemente de menos de 10% en peso, determinado sobre la fracción insoluble del polímero.

10 La fracción insoluble del polímero fue determinada mediante extracción de cuatro horas con el mismo solvente que se usa para la cromatografía de permeación en gel; es decir, que se selecciona del grupo compuesto por tetrahidrofurano, dimetilacetamida y hexafluoroisopropanol, dependiendo en cual el solvente se disuelve mejor el polímero, en un aparato de Soxhlet y después del secado del residuo hasta que el peso sea constante y pesando el residuo restante.

15 De manera preferida los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados, no reticulados se obtienen mediante un procedimiento que comprende los pasos:

a) Preparación de uno o varios productos de condensación (K) mediante

20 a1) reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ con al menos un alcohol (B1) alifático, alifático/aromático o aromático mindestens que presenta al menos 3 grupos OH, con la eliminación de alcoholes ROH, en cuyo caso R es respectivamente, de manera independiente uno de otro, un residuo de hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, aromático/alifático o aromático, con 1 a 20 átomos de C y en cuyo caso los residuos R también pueden enlazarse unos con otros con la formación de un anillo, preferiblemente un anillo de cinco a seis miembros, y n representa un número entero de 1 a 5;

o

25 a2) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con dicho alcohol (B1) alifático, alifático/aromático o aromático con la liberación de cloruro de hidrógeno,

y

b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para obtener un policarbonato altamente funcional, altamente ramificados o hiper-ramificado,

30 en cuyo caso la proporción de cantidades de los grupos OH a los fosgenos o a los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de tal manera que los productos de condensación (K) en promedio tengan un grupo carbonato o de cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o un grupo de cloruro de carbamoilo.

Sobre el procedimiento ha de explicarse particularmente lo siguiente:

35 Como materiales de partida pueden emplearse fosgeno, difosgeno o trifosgeno, entre éstos preferiblemente fosgeno; sin embargo, de preferencia se usan carbonatos orgánicos (A).

40 Los residuos R de los carbonatos (A) orgánicos empleados como materiales de partida, que tienen la fórmula general $RO[(CO)O]_nR$, son respectivamente, de modo independiente entre sí, residuos alifáticos de cadena recta o ramificados, aromáticos/alifáticos (aralifáticos) o aromáticos que tienen 1 a 20 átomos de C. Los dos residuos R también pueden enlazarse entre sí con la formación de un anillo. Los dos residuos R pueden ser iguales o diferentes; preferiblemente son iguales. Preferiblemente son residuos de hidrocarburos alifáticos y de modo particularmente preferido son residuos de alquilo de cadena recta o ramificada que tienen 1 a 5 átomos de C, o son un residuo de fenilo sustituido o no sustituido.

45 R representa en este caso un residuo de hidrocarburo de cadena recta o ramificada, preferiblemente de cadena recta, (ciclo)alifático, aromático/alifático o aromático, preferiblemente (ciclo)alifático o aromático, de modo particularmente preferible alifático, con 1 a 20 átomos de C, preferiblemente 1 a 12, particularmente preferible 1 a 6 y muy particularmente preferible 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de estos son metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, fenilo, o- o p-tolil o naftilo. Se prefieren metilo, etilo, n-butilo y fenilo.

Los residuos R pueden ser en este caso iguales o diferentes; preferiblemente son iguales.

Los residuos R también pueden enlazarse entre sí con la formación de un anillo. Ejemplos de residuos R divalentes de este tipo son 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,3-propileno.

En términos generales n es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, particularmente preferible de 1 a 2.

- 5 Los carbonatos pueden ser preferiblemente carbonatos sencillos de la fórmula general RO(CO)OR, es decir que en este caso n representa 1.

Los carbonatos de dialquilo o de diarilo pueden prepararse, por ejemplo, a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes con fosgeno. Además, pueden prepararse también mediante carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x. Respecto de los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o de dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, editorial Wiley-VCH.

De acuerdo con la invención no desempeña un papel significativo de qué manera ha sido preparado el carbonato.

- 15 Ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/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 di-n-propilcarbonato, carbonato de di-n-butilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

- 20 Ejemplos de carbonatos en los cuales n es mayor que 1 comprenden dicarbonatos de dialquilo, como dicarbonato de di(ter-butilo) o tricarbonatos de dialquilo tal tricarbonato de di(ter-butilo).

Preferiblemente se emplean carbonatos alifáticos, principalmente aquellos en los que los residuos comprenden 1 a 5 átomos de C, como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo o carbonato de diisobutilo. Un carbonato aromático preferido es carbonato de difenilo.

- 25 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol (B1) alifático o aromático que presenta al menos 3 grupos OH o mezclas de dos o más alcoholes diferentes.

El alcohol (B1) puede ser ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido y tener 3 a 26 átomos de carbono. Preferiblemente se trata de un alcohol (ciclo)alifático, de modo particularmente preferido un alcohol alifático.

- 30 Ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroxi-metil)amina, tris(hidroxi-etil)amina, tris(hidroxi-propil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina, poliglicerinas, bis(tri-metilolpropano), isocianurato de tris(hidroxi-metilo), isocianurato de tris(hidroxi-etilo), floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglucidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-benzenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, azúcares como, por ejemplo, glucosa, derivados de azúcar tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerina, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitól (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, polióleros trifuncionales o de mayor funcionalidad a base de alcoholes tri-funcionales o de mayor funcionalidad y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o sus mezclas, o poliesteres.

- 40 Los alcoholes que presentan tres grupos OH ya mencionados también pueden alcoxilarse dado el caso, es decir pueden hacerse reaccionar con uno a 30, preferiblemente uno a 20, de modo particularmente preferido uno a 10 y de modo muy particularmente preferido uno a cinco moléculas de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de iso-butileno por grupo hidroxilo.

En tal caso particularmente se prefieren glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como sus polióleros a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

- 45 Estos alcoholes multi-funcionales también pueden emplearse en mezcla con alcoholes (B2) difuncionales, con la condición de que la funcionalidad de OH media de todos los alcoholes E empleados sea conjuntamente mayor que 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH 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, 1,6-hexandiol, 1,2- o 1,3-ciclopentandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo), bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxi-metil)benceno, bis(hidroxi-metil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polióler-polióles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas,

politetrahydrofurano con un peso molecular de 162 a 2000, policaprolactona o poliesteres a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

- 5 Los dioles sirven para el ajuste fino de las propiedades del policarbonato. Si se usan alcoholes difuncionales la proporción de alcoholes (B2) difuncionales a los alcoholes (B1) al menos trifuncionales es establecida por el experto en la materia dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. Por lo regular, la cantidad del o de los alcoholes (B2) es de 0 a 39,9% molar respecto de la cantidad total de todos los alcoholes (B1) y (B2) juntos. La cantidad es preferiblemente de 0 a 35% molar, de modo particularmente preferido de 0 a 25% molar y de modo muy particularmente preferido de 0 a 10% molar.

Los alcoholes (B1) y (B2) se denominan aquí conjuntamente (B).

- 10 La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o mezclas de alcoholes se efectúa por lo regular con la eliminación de cloruro de hidrógeno; la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcoholes para obtener el policarbonato altamente ramificado, de alta funcionalidad, se efectúa con la eliminación del alcohol o del fenol mono-funcional de la molécula de carbonato.

- 15 Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados formados según el procedimiento descrito son terminados después de la reacción, es decir sin modificación adicional, con grupos hidroxilo y con grupos carbonato o con grupos de cloruro de carbamilo. Estos se disuelven bien en diferentes solventes.

Ejemplos de solventes de este tipo son hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres.

- 20 Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácido alcanoico, cetonas, ésteres alquílicos alcoxilados de ácido alcanoico, y sus mezclas.

Particularmente se prefieren bencenos y naftalinas que han sido alquilados una o varias veces, cetonas, ésteres alquílicos de ácido alcanoico y ésteres alquílicos alcoxilados de ácido alcanoico, y sus mezclas.

- 25 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellos que comprenden de manera preponderante hidrocarburos aromáticos de C₇ a C₁₄ y pueden perder un intervalo de puntos de ebullición desde 110 hasta 300 °C; particularmente se prefieren tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftalina y mezclas que los contienen.

- 30 Ejemplos de estos son las marcas Solvesso® de la compañía ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (No. CAS 64742-95-6, de manera preponderante productos aromáticos de C₉ y C₁₀, el intervalo de puntos de fusión es de aproximadamente 154 - 178 °C), 150 (intervalo de puntos de fusión aproximado de 182 - 207 °C) y 200 (No. CAS 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la compañía Shell. Las mezclas de hidrocarburos de parafinas, ciclo parafinas y aromáticos también se encuentran disponibles comercialmente bajo las denominaciones Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, intervalo de puntos de ebullición aproximado de 158 - 198 °C o Kristallöl 60: No CAS. 64742-82-1), carburante de ensayo (igualmente, por ejemplo, No. CAS 64742-82-1) o nafta solvente (ligera: intervalo de puntos de ebullición aproximado de 155 - 180 °C, pesada: intervalo de puntos de ebullición aproximado de 225 - 300 °C). El contenido de productos aromáticos de las mezclas de hidrocarburos de este tipo es por lo regular de más de 90% en peso, preferiblemente de más de 95, de modo particularmente preferido de más de 98 y de modo muy particularmente preferido de más de 99% en peso. Puede ser práctico emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftalina.

- 40 El contenido de hidrocarburos alifáticos es por lo regular de menos de 5, preferiblemente de menos de 2,5 y de modo particularmente preferido de menos de 1 % en peso.

Los hidrocarburos halogenados son, por ejemplo, clorobenceno y diclorobenceno o sus mezclas de isómeros.

Los ésteres son, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo.

- 45 Los éteres son, por ejemplo THF, dioxano así como los éteres dimetilico, etílico, o n-butílico de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Las cetonas son, por ejemplo, acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, hexanona, iso-butyl-metil-cetona, heptanona, ciclohexanona, ciclohexanona o cicloheptanona.

Los hidrocarburos (ciclo)alifáticos son, por ejemplo, decalina, decalina alquilada y mezclas de isómeros de alcanos lineales o ramificados y/o cicloalcanos.

Además se prefieren acetato de n-butilo, acetato de etilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 2-metoxietilo, 2-butanona, isobutil-metil-cetona y sus mezclas, principalmente con las mezclas de hidrocarburos aromáticos listados antes.

- 5 Mezclas de este tipo pueden producirse en una proporción del volumen de 5:1 a 1:5, preferiblemente en la proporción del volumen de 4:1 a 1:4, de modo particularmente preferido en la proporción del volumen de 3:1 a 1:3 y de modo muy particularmente preferido en la proporción del volumen de 2:1 a 1:2.

Solventes preferidos son acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, iso-butil-metil-cetona, 2-butanona, marcas Solvesso® y xileno.

- 10 Adicionalmente adecuados para los carbonatos pueden ser, por ejemplo, agua, alcoholes como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

Los policarbonatos son, de modo particularmente preferido, hidrosolubles o dispersables en agua.

- 15 Por policarbonato altamente funcional en el contexto de esta invención ha de entenderse un producto que junto con los grupos carbonato que forman el esqueleto del polímero, presenta ubicados en el extremo o lateralmente además al menos tres, preferiblemente al menos seis, más preferiblemente al menos diez grupos funcionales. Los grupos funcionales son grupos carbonato o grupos de cloruro de carbamoilo y/o grupos OH. La cantidad de los grupos funcionales ubicados en el extremo o a los lados en teoría no está restringida hacia arriba, aunque productos con una cantidad muy alta de grupos funcionales pueden tener propiedades no deseadas como, por ejemplo, alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos de alta funcionalidad tienen casi siempre no más de 500 grupos
- 20 funcionales ubicados en los extremos o a los lados, preferiblemente no más de 100 grupos funcionales ubicados en los extremos los lados.

- 25 Al preparar los policarbonatos altamente funcionales es necesario ajustar la proporción de los compuestos que contienen grupos OH a fosgeno o a carbonato (A) de tal manera que el producto de condensación resultante más sencillo (en lo sucesivo llamado producto de condensación (K)) contenga en promedio o bien un grupo carbonato o cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH, o bien un grupo OH y más de un grupo carbonato o de cloruro de carbamoilo, preferiblemente en promedio o bien un grupo carbonato o de cloruro de carbamoilo y al menos dos grupos OH, o bien un grupo OH y al menos dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo.

- 30 Además puede ser práctico, para ajustar finamente las propiedades del policarbonato, emplear al menos un compuesto (A1) divalente, reactivo con el carbonilo. Por estos se entienden aquellos compuestos que tienen dos grupos carbonato y/o carboxilo.

Los grupos carboxilo pueden ser en tal caso ácidos carboxílicos, cloruros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico, preferiblemente anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico y de modo particularmente preferido ésteres de ácido carboxílico.

- 35 En caso de que se utilicen tales compuestos (A1) divalentes, entonces la proporción de (A1) a los carbonatos o a los fosgenos (A) es establecida por el experto en la materia dependiendo de las propiedades deseadas del policarbonato. Por lo regular, la cantidad del o de los compuestos (A1) divalentes es de 0 a 40% molar respecto de la cantidad total de todos los carbonatos/fosgenos (A) y compuestos (A1) juntos. Preferiblemente, la cantidad es de 0 a 35% molar, de modo particularmente preferido de 0 a 25% molar y de modo muy particularmente preferido de 0 a 10% molar.

- 40 Ejemplos de compuestos (A1) son dicarbonatos o cloruros de dicarbamoilo de dioles, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,1-dimetiletan-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, neopentilglicol, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, 1,2-, 1,3- o 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, bis-(4-hidroxiciclohexan)isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol, norbornandiol, pinandiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,4-dietil-octan-1,3-diol, hidroquinona,
- 45 bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol.

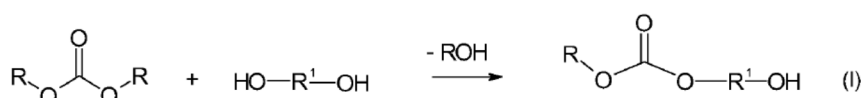
- Estos pueden producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar estos dioles con un exceso de, por ejemplo, los carbonatos RO(CO)OR listados antes o ésteres de ácido cloro-carbónico, de modo que los carbonatos obtenidos de esta manera se sustituyen a ambos lados por el grupo RO(CO)-. Otra posibilidad es hacer reaccionar los dioles primero con fosgeno para obtener los ésteres las correspondientes de ácido cloro-carbónico de los dioles y a continuación hacer reaccionar estos dioles con alcoholes.
- 50

Otros compuestos (A1) son ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, preferiblemente los ésteres de metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo, de modo particularmente preferido los ésteres de metilo, etilo o n-butilo.

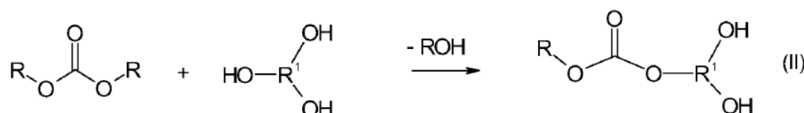
Ejemplos de ácidos dicarboxílicos de este tipo son ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecandioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídridos de ácido hexahidroftálico, anhídridos de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídridos de ácido glutárico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación.

La estructura más simple del producto de condensación (K), representada en el ejemplo de la reacción de un carbonato (A) con un di- o polialcohol (B) da lugar en este caso a la agrupación XY_m o Y_mX , en la cual X representa un grupo carbonato o carbamoilo, Y representa un grupo hidroxilo y m por lo regular representa un número entero mayor que 1 a 6, de preferencia mayor que 1 a 4, de modo particularmente preferido mayor que 1 a 3. El grupo reactivo que resulta en este caso, un grupo individual se denominan en lo sucesivo de manera general "grupo focal".

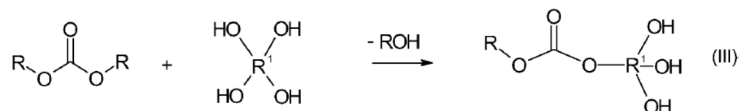
Por ejemplo, al producir el producto de condensación (K) más sencillo a partir de un carbonato y/o un alcohol dihidrico, la proporción de reacción molar es de 1:1, por lo cual resulta en promedio una molécula del tipo XY, ilustrado mediante la fórmula general (I).



Al producir el producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidrico a una proporción de reacción molar de 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo XY_2 , ilustrada por medio de la fórmula general (II). El grupo focal es aquí un grupo carbonato.

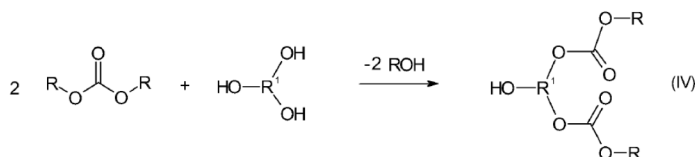


Al producir el producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrahidrico, igualmente con la proporción molar de reacción 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo XY_3 , ilustrada por medio de la fórmula general (III). El grupo focal aquí es un grupo carbonato.

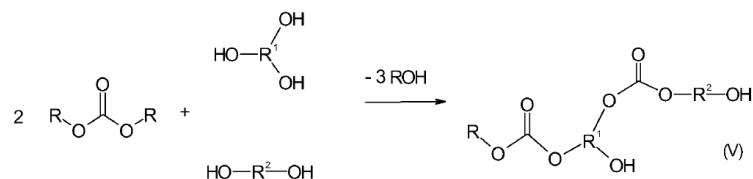


En las fórmulas (I) a (III) R tiene el significado definido al inicio y R^1 representa un residuo alifático o aromático.

Además, la preparación del producto de condensación (K) también puede efectuarse, por ejemplo, a partir de un carbonato y un alcohol trihidrico, ilustrada por medio de la fórmula general (IV), en cuyo caso la proporción de reacción se encuentra en 2:1 molar. Aquí resulta en promedio una molécula del tipo X_2Y ; el grupo focal es aquí un grupo OH. En la fórmula (IV), R y R^1 tienen el mismo significado que antes en las fórmulas (I) a (III).



Si a los componentes se agregan adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, entonces esto provoca un alargamiento de las cadenas, tal como se ilustra, por ejemplo, en la fórmula general (V). Nuevamente resulta en promedio una molécula del tipo XY_2 ; el grupo focal es un grupo carbonato.



En la fórmula (V), R² significa un residuo alifático o aromático, R y R¹ se definen tal como se han descrito antes.

También pueden emplearse varios productos de condensación (K) para la síntesis. En este caso pueden emplearse, por una parte, varios alcoholes o varios carbonatos. Además, seleccionando la proporción de los alcoholes E empleados y de los carbonatos o de los fosgenos pueden obtenerse mezclas de diferentes productos de condensación de estructura diversa. Esto puede ilustrarse, a manera de ejemplo, en el ejemplo de la reacción de un carbonato con un alcohol trihidrico. Si los productos de partida se emplean en la proporción 1:1, tal como se representa en (II), entonces se obtiene una molécula XY₂. Si los productos de partida se emplean en la proporción 2:1, tal como se representa en (IV), entonces se obtiene una molécula X₂Y. A una proporción entre 1:1 y 2:1 se obtiene una mezcla de moléculas XY₂ y X₂Y.

Condiciones de reacción típicas de la reacción de (A) con (B) para obtener el producto de condensación (K) se representan a continuación:

La estequiometría de los componentes (A) y (B) se selecciona en términos generales de tal manera que el producto de condensación (K) resultante tiene en promedio un grupo carbonato o de cloruro de carbamoilo y más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato o de cloruro de carbamoilo. Esto se logra en el primer caso mediante una estequiometría de 1 mol de grupos carbonato : >2 mol de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1 : 2,1 a 8, preferiblemente de 1 : 2,2 a 6, de modo particularmente preferible de 1 : 2,5 a 4 y de modo muy particularmente preferible de 1 : 2,8 a 3,5.

En el segundo caso esto se logra mediante una estequiometría de más de 1 mol de grupos carbonato: <1 mol de grupos OH, por ejemplo una estequiometría de 1 : 0,1 a 0,48, preferiblemente de 1 : 0,15 a 0,45, de modo particularmente preferible 1 : 0,25 a 0,4 y de modo muy particularmente preferido 1 : 0,28 a 0,35.

La temperatura debe ser suficiente para la reacción del alcohol con el componente correspondiente de carbonilo. Por lo regular, para la reacción con un fosgeno se prefiere una temperatura de -20 °C a 120 °C, se prefiere más de 0 a 100 y particularmente se prefiere de 20 a 80 °C. Al emplear un carbonato, la temperatura debe ser de 60 a 180 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, de modo particularmente preferido de 100 a 160 y de modo muy particularmente preferido de 120 a 140 °C.

Como solvente se toman en consideración los solventes ya listados antes. Una forma de realización preferida representa realizar la reacción sin solvente.

La secuencia de la adición de los componentes individuales desempeña casi siempre un papel inferior. Por lo regular es práctico cargar el componente en exceso de los dos reactantes y adicionar el componente en defecto. Como alternativa también es posible mezclar entre sí los dos componentes antes del inicio de reacción y después calentar esta mezcla a la temperatura de reacción requerida.

Los productos de condensación (K) simples, descritos a manera de ejemplo en las fórmulas (I) a (V), reaccionan preferiblemente a nivel intermolecular con la formación de productos de policondensación altamente funcionales, llamados en lo sucesivo productos de policondensación (P). La reacción para obtener el producto de condensación (K) y el producto de policondensación (P) se efectúa habitualmente a una temperatura de 0 a 300 °C, preferiblemente 0 a 250 °C, de modo particularmente preferido a 60 hasta 200 °C y de modo muy particularmente preferido a 60 hasta 160 °C en sustancia o en solvente. En tal caso pueden usarse en términos generales todos los solventes que sean inertes frente a los productos de partida respectivos. Preferiblemente se usan solventes orgánicos como, por ejemplo, los mencionados antes y de modo particularmente preferido decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta solvente.

En una forma preferida de realización la reacción de condensación se realiza en sustancia. El alcohol mono-funcional o el fenol, ROH, que se libera durante la reacción puede retirarse para acelerar la reacción del equilibrio de la reacción, por ejemplo mediante destilación, dado el caso a presión reducida.

La separación del alcohol o del fenol también puede apoyarse introduciendo una corriente de gas (arrastre) esencialmente inerte en las condiciones de reacción, tal como nitrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono o incluso un gas que contiene oxígeno como, por ejemplo, aire o aire empobrecido.

Si está previsto el retiro por destilación, por lo regular es recomendable emplear tales carbonatos que, al hacerlos reaccionar, liberan alcoholes o fenoles ROH que tienen un punto de ebullición de menos de 140 °C a la presión presente.

Para acelerar la reacción también pueden adicionarse catalizadores o mezclas de catalizadores. 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, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, zirconio o bismuto y también catalizadores del tipo conocido como catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE 10138216 o en el documento DE 10147712.

De manera preferente se usa hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrocarbonato de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetra-isopropilato de titanio, óxido de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.

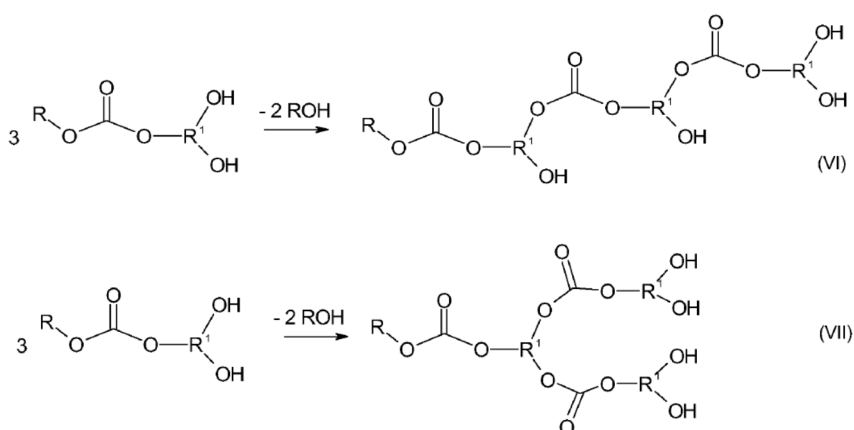
La adición del catalizador se efectúa en términos generales en una cantidad de 50 a 10000, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso respecto de la cantidad del alcohol o de la mezcla de alcoholes empleados.

Además, también es posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto adicionando el catalizador adecuado como también seleccionando una temperatura adecuada. Además es posible ajustar el peso molecular medio del polímero (P) mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de residencia.

Los productos de condensación (K) y los productos de policondensación (P) que han sido preparados a temperatura elevada son estables a temperatura ambiente habitualmente durante un largo lapso, por ejemplo durante al menos 6 semanas, sin mostrar enturbiamientos, precipitaciones y/o un incremento en la viscosidad.

Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que puedan resultar productos de policondensación (K) con diferentes estructuras a partir de la reacción de condensación; pero las ramificaciones no tienen reticulaciones. Además, los productos de policondensación (P) tienen en el caso ideal un grupo carbonato o un grupo de cloruro de carbamoilo y más de dos grupos OH; o sino, un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato o cloruro de carbamoilo. La cantidad de los grupos reactivos depende en tal caso de la naturaleza de los productos de condensación (K) empleados y del grado de policondensación.

Por ejemplo, un producto de condensación (K) de acuerdo con la fórmula general (II) puede reaccionar mediante condensación intermolecular triple para formar dos productos diferentes de policondensación (P) que se reproducen en las fórmulas generales (VI) y (VII).



En las fórmulas (VI) y (VII), R y R¹ son tal como se han definido antes.

Para terminar la reacción de policondensación intermolecular existen varias posibilidades. A manera de ejemplo, la temperatura puede disminuirse hasta un intervalo en el cual la reacción llega a reposo y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable durante el almacenamiento. Este es generalmente el caso por debajo de 60 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C, más preferiblemente por debajo de 40 °C, y muy preferiblemente a temperatura ambiente.

Además, el catalizador puede desactivarse, en el caso de catalizadores básicos, por ejemplo adicionando un componente ácido, por ejemplo un ácido de Lewis, o un ácido prótico orgánico o inorgánico.

Además, es posible detener la reacción diluyendo con un solvente previamente enfriado. Esto se prefiere particularmente cuando es necesario adaptar la viscosidad de la mezcla de reacción añadiendo solvente.

- 5 En otra forma de realización, tan pronto la reacción intermolecular del producto de condensación (K) da un producto de policondensación (P) que tiene un grado deseado de policondensación, la reacción puede detenerse adicionando al producto (P) un producto que tienen grupos que son reactivos frente al grupo focal de (P).

Por ejemplo, en el caso de un grupo focal carbonato o carbamoilo puede adicionarse, por ejemplo, una mono-, di- o poliamina.

- 10 En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) puede agregarse, por ejemplo, un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado de ácido que es reactivo frente a grupos OH.

La producción de los policarbonatos altamente funcionales se efectúa casi siempre en un intervalo de presiones desde 0,1 hPa a 2 MPa, preferiblemente a 1 hPa hasta 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores que son operados en operación por lotes, de modo semicontinuo o continuo.

- 15 Ajustando de la manera previamente mencionada las condiciones de reacción y dado el caso seleccionando el solvente adecuado, los productos pueden tratarse adicionalmente después de la preparación sin una purificación adicional.

- 20 En caso de requerirse, la mezcla de reacción puede someterse a un descoloramiento, por ejemplo mediante un tratamiento con carbón activado o con óxidos de metal tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de por ejemplo 0,1 - 50 % en peso, preferiblemente de 0,5 bis 25 % en peso, de modo particularmente preferido de 1 - 10 % en peso a temperaturas por ejemplo de 10 a 100 °C, preferiblemente de 20 a 80 °C y de modo particularmente preferido de 30 a 60 °C.

- 25 Dado el caso, la mezcla de reacción también puede filtrarse para retirar precipitaciones que estén presentes eventualmente.

En otra forma de realización preferida, el producto es despojado, es decir se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para este propósito después de alcanzar el grado deseado de conversión se desactiva dado el caso el catalizador y los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno o compuestos oligoméricos o cíclicos volátiles se retiran mediante destilación, dado el caso introduciendo un gas, de preferencia nitrógeno, dióxido de carbono o aire, dado el caso a presión reducida.

- 30

En otra forma de realización preferida los policarbonatos pueden obtener otros grupos funcionales aparte de los grupos funcionales ya obtenidos mediante la reacción. La funcionalización puede efectuarse mientras se establece el peso molecular o posteriormente, es decir después de terminar la propia policondensación.

- 35 Si antes o durante el establecimiento del peso molecular se adicionan componentes que además de grupos hidroxilo o carbonato tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, entonces se obtiene un polímero de policarbonato que tiene funcionalidades distribuidas de modo aleatorio, diferentes de los grupos carbonato o cloruro de carbamoilo hidroxilo.

- 40 Efectos de este tipo pueden lograrse, por ejemplo, adicionando durante la policondensación compuestos que adicionalmente a los grupos hidroxilo, carbonato o cloruro de carbamoilo portan otros grupos funcionales o elementos funcionales tales como grupos mercapto, grupos de amina primaria, secundaria o terciaria, grupos de éter, grupos de ácido carboxílico o derivados de los mismos, grupos de ácido sulfónico o derivados de los mismos, grupos de ácido fosfónico o derivados de los mismos, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo o radicales alquilo de cadena larga.

- 45 Para la modificación por medio de grupos carbamato es posible usar, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-amino-etoxi)etanol o productos de alcoxilación superior del amoníaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxi-etilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxi-etil)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforondiamina.

- 50 Para la modificación con grupos mercapto es posible emplear, por ejemplo, mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios pueden generarse, por ejemplo, mediante incorporación de trietanolamina, tripropanolamina, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos de éter pueden generarse, por

ejemplo, mediante condensación de poliéteroles difuncionales o polifuncionales. Adicionando ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ésteres de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, éster dimetílico de ácido tereftálico o ésteres de ácido tricarboxílico pueden generarse grupos de éster. Mediante reacción con alcanos o alcanodiolos de cadena larga pueden incorporarse residuos de alquilo de cadena larga. La reacción con alquilo- o arildisocianatos genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano; la adición de aminas primarias o secundarias conduce a la incorporación de grupos uretano o urea.

Una funcionalización subsiguiente puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato resultante altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado en una etapa adicional del procedimiento (etapas c)) con un reactivo adecuado de funcionalización que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato o cloruro de carbamilo del policarbonato.

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse adicionando moléculas que contienen grupos ácidos o grupos isocianato. Por ejemplo, los policarbonatos que contienen grupos ácidos pueden obtenerse mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídrido.

Los policarbonatos altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo también pueden transformarse además mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en policarbonato-poliéterpolioles altamente funcionales.

Esto puede ser práctico, por ejemplo, para elevar la hidrosolubilidad o para producir una capacidad de emulsionarse en el agua. Para este propósito se hacen reaccionar los grupos hidroxilo con al menos un óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno y/u óxido de estireno, preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno y de manera particularmente preferida óxido de etileno. Por cada grupo hidroxilo se emplea para esto desde 1 hasta 200, preferiblemente 2 hasta 200, de modo particularmente preferido 5 hasta 100, de modo muy particularmente preferido 10 hasta 100 y principalmente 20 a 50 óxidos de alquileo.

Una forma de realización preferida de la presente invención representa hacer reaccionar los policarbonatos al menos parcialmente con al menos un poli(óxido de alquileo)-poliéteralcohol. De esta manera se provoca una mejor capacidad de emulsión en agua.

Los poli(óxido de alquileo)-poliéter alcoholes son productos de reacción de moléculas iniciadoras adecuadas con poli (óxidos de alquileo).

Moléculas iniciadoras adecuadas para la producción de poli (óxido de alquileo)-poliéter alcoholes monohídricos son compuestos tiol, compuestos de monohidroxilo de la fórmula general



o monoaminas secundarias de la fórmula general



en las cuales

R^5 , R^6 y R^7 independientemente entre sí, de modo independiente uno de otro, significan respectivamente alquilo de $C_1 - C_{18}$, alquilo de $C_2 - C_{18}$ interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino, sustituidos o no sustituidos, arilo de $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo de $C_5 - C_{12}$ o un heterociclo de cinco a seis miembros que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre o R^6 y R^7 forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático e interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, en el cual los residuos mencionados pueden estar respectivamente sustituidos por grupos funcionales, alquilo, arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

Preferiblemente, R^5 , R^6 y R^7 independientemente entre sí son alquilo de C_1 a C_4 , es decir metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butil o ter-butilo, de modo particularmente preferido R^5 , R^6 y R^7 son metilo.

Por ejemplo, moléculas iniciadoras monohídricas adecuadas pueden ser monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, o alcohol de tetrahidrofurfurilo; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralífáticos como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico; monoamina secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, aminas heterocíclicas secundarias como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1

H-pirazol, así como aminoalcoholes tales como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propanol.

Ejemplos de poliéteres iniciados a partir de aminas son los productos conocidos como series Jeffamine® M, que son poli (óxidos de alquileo) tapados con metilo con una función amino, tal como M-600 (XTJ-505), con una proporción de óxido de propileno (PO)/óxido de etileno (EO) de aproximadamente 9:1 y una masa molecular de aproximadamente 600, M-1000 (XTJ-506): proporción de PO/EO 3:19, masa molecular de aproximadamente 1000, M-2005 (XTJ-507): proporción de PO/EO 29:6, masa molecular de aproximadamente 2000 o M-2070: proporción de PO/EO 10:31, masa molecular de aproximadamente 2000.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/o óxido de estireno que pueden emplearse en cualquier secuencia o incluso en mezcla durante la reacción de alcoxilación.

Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas; particularmente se prefiere óxido de etileno.

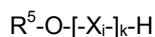
Los poliéteralcoholes preferidos son aquellos a base de poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes en cuya preparación se han empleado alcoholes alifáticos o cicloalifáticos del tipo antes mencionado en calidad de moléculas iniciadoras. Muy particularmente preferidos son aquellos a base de poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes que han sido preparados usando alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo alquilo. Principalmente se prefieren poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes iniciados a partir de metanol.

Los poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes tienen en promedio estadístico por lo regular al menos 2 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente 5 unidades de óxido de etileno, por molécula; de modo particularmente preferido al menos 7, de modo muy particularmente preferido al menos 10 y principalmente al menos 15.

Los poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes monohídricos tienen en promedio estadístico por lo regular hasta 50 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de etileno, por molécula, preferiblemente hasta 45 de modo particularmente preferido hasta 40 y de modo muy particularmente preferido hasta 30.

El peso molecular de los poli (óxido de alquileo)-poliéteralcoholes monohídricos es preferiblemente de hasta 4000, de modo particularmente preferido no mayor que en de modo muy particularmente preferido no inferior a 500 y principalmente 1000 ± 200 g/mol.

Poliéteralcoholes preferidos son, por lo tanto, compuestos de la fórmula



en la cual

R^5 tiene los significados mencionados antes,

k representa un número entero de 5 a 40, preferiblemente de 7 a 45 y de modo particularmente preferido de 10 a 40, y

cada X_i para $i = 1$ hasta k puede seleccionarse independientemente entre sí del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particularmente preferido $-CH_2-CH_2-O-$ en las cuales Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

Para realizar la reacción de los policarbonatos se hacen reaccionar entre sí los policarbonatos (K) y/o (P) a temperaturas desde 40 a 180°C, de preferencia 50 a 150°C, manteniendo una proporción de equivalencia de carbonato o tricloruro de carbamoilo/OH de 1 : 1 a 100 : 1, de preferencia de 1 : 1 a 50 : 1, particularmente preferible 1,5 : 1 a 20 : 1.

Una gran ventaja del procedimiento se encuentra en su economía. Tanto la reacción para formar un producto de condensación (K) o un producto de policondensación (P), como también la reacción de (K) o (P) para formar policarbonatos con otros grupos funcionales o elementos puede efectuarse en un dispositivo de reacción que es ventajoso desde el punto de vista técnico y económico.

Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados, formados de acuerdo con el procedimiento, es decir sin modificación adicional, son terminados con grupos hidroxilo y/o grupos carbonato o cloruro de carbamoilo.

Se disuelven bien en diferentes solventes, por ejemplo en agua, alcoholes como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, éster de ácido acético, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de

metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

- 5 Los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados se emplean en una fracción de cantidad de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,3 a 8 % en peso, de modo muy particularmente preferido de 0,4 a 5 % en peso y principalmente de 0,5 a 3 % en peso respecto del contenido de sólidos del barniz a base de agua.

Los barnices a base de agua según la invención pueden contener solventes habituales para los barnices, por ejemplo en una fracción de cantidad preferiblemente por debajo de 20% en peso, particularmente preferible por debajo de 15% en peso.

- 10 Se trata de solventes habituales técnicos para barnices y estos pueden provenir, por ejemplo, de la producción de los aglutinantes o de los policarbonatos, o se adicionan por separado. Ejemplos de tales solventes son alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo propanol, butanol, hexanol; éter o éster de glicol, por ejemplo éter dialquílico de C₁-C₈ de dietilenglicol, éter dialquílico de C₁-C₈ de dipropilenglicol, etoxipropanol, butilglicol; glicoles por ejemplo etilenglicol y/o propilenglicol, y sus dímeros o trímeros, N-alquilpirrolidona como, por ejemplo, N-metilpirrolidona así
15 como cetonas tales como metilacetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo tolueno, xileno o hidrocarburos de C₆-C₁₂ alifáticos, lineales o ramificados.

- 20 Los barnices a base de agua según la invención poseen, por ejemplo, contenido de sólidos de 10 a 50% en peso; para barnices a base de agua con efecto, este se encuentra, por ejemplo, preferiblemente en 15 hasta 30% en peso; para barnices a base de agua de color sólido, este se encuentra preferiblemente más alto, por ejemplo a 20 hasta 45 % en peso.

Al calcular las proporciones del pigmento al aglutinante, la suma de las fracciones de peso de los pigmentos colorantes, los pigmentos de efecto y/o los materiales de carga se relacionan con respecto a la suma de las partes en peso del aglutinante sólido, de la resina sólida de la pasta y del reticulante sólido en el barniz a base de agua ya terminada.

- 25 Los barnices a base de agua según la invención contienen además de los policarbonatos hiper-ramificados además al menos un aglutinante (O) y al menos un reticulador (V). Los barnices a base de agua pueden además contener dado el caso otros aditivos (F) y/o pigmentos (G) que dan un color y/o un efecto.

Los barnices a base de agua contienen de manera adecuada sistemas aglutinantes estabilizados de modo iónico o no iónico. Estos se estabilizan preferiblemente de modo aniónico y/o no iónico.

- 30 La estabilización aniónica se logra preferiblemente por medio de grupos carboxilo neutralizados al menos parcialmente en el aglutinante, mientras que la estabilización no iónica se logra preferiblemente por medio de unidades de poli (óxido de alquileño) laterales o terminales, particularmente unidades de poli (óxido de etileno) en el aglutinante.

- 35 Los barnices a base de agua pueden ser de naturaleza físicamente secante o pueden ser reticulables con formación de enlaces covalentes. Los barnices de base acuosa que se reticulan con la formación de enlaces covalentes pueden ser sistemas auto-reticulantes o de reticulación externa. En este último caso, pueden ser barnices a base de agua mono- o poli-componentes.

- 40 Los barnices a base de agua según la invención contienen uno o varios aglutinantes habituales que forman películas. Si los aglutinantes no son auto-reticulantes o auto-secantes, los barnices también pueden contener dado el caso reticuladores. Tanto el componente aglutinante como también el componente reticulador contenido dado el caso no están sujetos a ninguna restricción en lo absoluto.

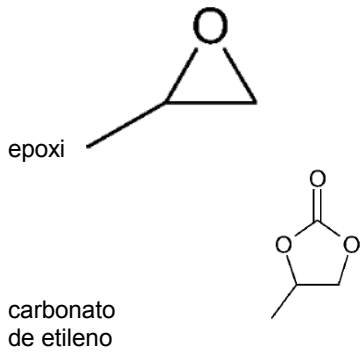
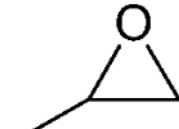
- 45 Como aglutinantes formadores de película pueden usarse, por ejemplo, resinas habituales de poliéster, poliuretano y/o poli(met)acrilato. La elección de los reticuladores contenidos dado el caso no es crítica, depende, de manera familiar para el experto en la materia, de la funcionalidad del aglutinante; es decir que los reticuladores se seleccionan de tal manera que presentan una funcionalidad reactiva, complementaria a la funcionalidad de los aglutinantes.

- 50 Ejemplos de tales funcionalidades complementarias entre aglutinantes y reticuladores son: carboxilo/epóxido, hidroxilo/metiloléter y/o metilol (metiloléter y/o metilol preferiblemente como grupos con efecto reticulador de resinas de aminoplasto), hidroxilo/isocianato libre, hidroxilo/isocianato bloqueado, (met)ariloilo/grupo CH-ácido. En cuanto sean compatibles entre sí, también pueden estar presentes, una al lado de la otra, varias funcionalidades complementarias de este tipo en un barniz de base acuosa. Los reticuladores contenidos dado el caso en los barnices de base acuosa pueden estar presentes de modo individual o en mezcla.

Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados de aglutinante y reticulante, para usar de acuerdo con la invención, se componen según la siguiente reseña. En la reseña, la variable R^8 representa un residuo alifático acíclico o cíclico, un residuo aromático y/o un residuo aromático-alifático (aralifático); las variables R^9 y R^{10} representan residuos alifáticos iguales o diferentes o están conectadas entre sí para formar un anillo alifático o hetero-alifático.

5

Reseña: Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios

Aglutinante	y	Agente de reticulación
Agente de reticulación	o y	Aglutinante
SH		-C(O)-OH
-NH ₂		-NCO
-OH		NH-C(O)-OR
-O(CO)-NH-(CO)-NH ₂		CH ₂ -OH
-O-(CO)-NH ₂		-CH ₂ -O- R^8
>NH		-CH ₂ -O-OH
		-N(-CH ₂ -O- R^8) ₂
		NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁸) ₂
		NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁸)(-C(O)- R^8)
		NH-C(O)-NR ⁹ R ¹⁰
		>Si(OR ⁸) ₂
		 epoxi carbonato de etileno
-C(O)-OH		 Epoxi
		-C(O)-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂

Grupos funcionales reactivos complementarios que son especialmente adecuados para usar en los barnices a base de agua según la invención son

10 - grupos carboxilo, por una parte, y grupos epóxido y/o grupos beta-hidroxialquilamida, por otra parte, así como

- grupos hidroxilo, por una parte y grupos isocianato bloqueados y no bloqueados, o grupos uretano o alcóximetilamino, por otra parte.

Como componentes del aglutinante (O) se toman en consideración, por ejemplo, dado el caso conjuntamente con otros aglutinantes que presentan grupos hidroxilo o amino, hidroxi(met)acrilatos, hidroxiestiril(met)acrilatos, poliésteres lineales o ramificados, poliéteres, policarbonatos, resinas de melamina o resinas de urea-formaldehído, juntos con compuestos reticulantes, reactivos frente a las funciones carboxilo y/o hidroxilo, por ejemplo con isocianatos, isocianatos tapados, 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.

20 Como aglutinantes (O) pueden aplicarse resinas oligoméricas o poliméricas cualesquiera. For oligómeros se entienden resinas que contienen al menos 2 a 15 unidades monoméricas en su molécula. En el contexto de la presente invención por resinas poliméricas se entienden las que tienen al menos 10 unidades monoméricas de

repetición en su molécula. Para mayores detalles de estos términos refiérase a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, »Oligomere«, página 425.

Ejemplos de componentes adecuados (O) son (co) polímeros de estructura aleatoria, alternante y/o de tipo bloque, lineales y/o ramificados y/o de tipo peine de monómeros etilénicamente insaturados, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación. De manera complementaria a estos términos refiérase a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 457, »Polyaddition« y »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, así como las páginas 463 y 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« y »Polykondensationsharze«, y las páginas 73 y 74, "Bindemittel".

Ejemplos de (co) polímeros adecuados son (co) polímeros de (met) acrilato o ésteres de polivinilo parcialmente saponificados, principalmente copolímeros de (met) acrilatos, ante todo con productos aromáticos de vinilo.

Ejemplos de resinas de poliadición adecuadas y/o resinas de policondensación son poliésteres, alquidos, aminoplastos, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, productos de adición de resina epóxica-amina, poliureas, poliamidas, poliiimidas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos o poliéster-poliéter-poliuretanos, principalmente poliéster-poliuretanos.

Los componentes (O) pueden ser no reticulantes o reticulantes físicamente, auto-reticulantes termoplásticamente, térmicamente o reticulantes de modo externo. Además, pueden ser curables térmicamente y/o con radiación actínica. La aplicación combinada del curado térmico y del curado con radiación actínica también se denomina dual-cure por el mundo especializado.

Los aglutinantes (O) auto-reticulantes de los barnices a base de agua térmicamente curables y de los barnices a base de agua Dual-Cure contienen grupos funcionales reactivos que pueden participar en reacciones de reticulación con grupos de su propia clase o con grupos funcionales reactivos complementarios los aglutinantes de reticulación externa contienen grupos funcionales reactivos que son capaces de participar en reacciones de reticulación con grupos funcionales reactivos complementarios que están presentes en los agentes de reticulación. Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados para usar de acuerdo con la invención son aquellos descritos antes. En este caso, los componentes (O) y (V) están unidos en un compuesto.

La funcionalidad de los componentes (O) auto-reticulantes y/o de reticulación externa con respecto a los grupos funcionales reactivos descritos previamente puede variar de manera muy amplia depende particular de la densidad de reticulación objetivo y/o según la funcionalidad del agente de reticulación respectivamente aplicado. Por ejemplo, en el caso de componentes (O) que contienen grupos carboxilo, el índice ácido se encuentra de preferencia en 10 a 100, de modo preferido de 15 a 80, de modo particularmente preferido de 20 a 75, de modo muy particularmente preferido de 25 a 70 y principalmente de 30 a 65 mg de KOH/g. O en el caso de componentes (O) que contienen grupos hidroxilo, el índice de OH se encuentra de preferencia en 15 a 300, de modo preferido de 20 a 250, de modo particularmente preferido de 25 a 200, de manera muy particularmente preferida de 30 a 150 y principalmente de 35 a 120 mg de KOH/g. O en el caso de componentes (O) que contienen grupos epóxido, el peso equivalente de epóxido se encuentra de preferencia en 400 hasta 2500, de modo preferido es de 420 hasta 2200, de modo particularmente preferido desde 430 hasta 2100, de modo muy particularmente preferido de 440 a 2000 y principalmente de 440 hasta 1900.

Los grupos funcionales complementarios, previamente descritos, pueden incorporarse a los aglutinantes de acuerdo con procedimientos habituales y conocidos en la química de polímeros. Esto puede tener lugar, por ejemplo, incorporando monómeros que portan los grupos funcionales reactivos correspondientes y/o con ayuda de reacciones análogas a los polímeros.

Ejemplos de monómeros olefinicamente insaturados adecuados con grupos funcionales reactivos son

c1) monómeros que llevan al menos un grupo hidroxilo, amino, alcoximetilamino, carbamato, alofanato o imino por molécula tales como

- ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico alfa, beta-olefinicamente insaturados, que se derivan de un alquilenglicol que se esterifica con el ácido o los cuales pueden obtenerse haciendo reaccionar el ácido carboxílico alfa, beta-olefinicamente insaturado con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno, especialmente ésteres hidroxi-alquílicos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, en los cuales el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, tales como acrilato, metacrilato, etacrilato, crotonato, maleinato, fumarato o itaconato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo; o ésteres hidroxi-cicloalquílicos tales como monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato, monocrotonato, monomaleinato, monofumarato, o-monoiacetonato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol o metilpropandiol; productos de reacción de ésteres cíclicos como, por ejemplo, épsilon-caprolactona y sus ésteres hidroxi-alquílicos o hidroxi-cicloalquílicos;

- alcoholes olefinicamente insaturados como alcohol alílico;
- polioles tales como éter mono-alílico o dialílico de trimetilolpropano o éter mono-, di- o trialílico de pentaeritritol;
- productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el éster de glicidilo de un ácido monocarboxílicos ramificada en posición alfa, con 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic®, o en lugar del producto de reacción una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico que luego se hace reaccionar, durante o después de la reacción de polimerización, con el éster de glicidilo de un ácido monocarboxílicos ramificado en posición alfa, con 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic®;
- acrilato de aminoetilo, metacrilato de aminoetilo, aliloamina o acrilatos de N-metiliminoetilo;
- acrilato o metacrilato de N,N-di(metoximetil)aminoetilo o acrilato o metacrilato de N,N-di(butoximetil)aminopropilo;
- (met)acrilamida, tal como amida de ácido (met) acrílico, (met) acrilamida de N-metilo, de N-metilol, N,N-dimetilol, N-metoximetilo, N,N-di(metoximetilo), N-etoximetilo y/o N,N-di(etoxietilo);
- acrililoiloxi- o metacrililoiloxietilo, propil- o butilcarbamato o -alofanato; otros ejemplos de monómeros adecuados que contienen grupos carbamato se describen en los documentos patentes US-A-3,479,328, US 3,674,838 A, US 4,126,747 A, US 4,279,833 A o US 4,340,497 A;
- c2) monómeros que portan al menos un grupo ácido por molécula, tales como
 - ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico;
 - ácidos sulfónicos o fosfónicos olefinicamente insaturados o sus ésteres parciales;
 - éster de mono(met)acrililoiloxietilo de ácido maleico, mono(met)acrililoiloxietilo de ácido succínico, o mono(met)acrililoiloxietilo de ácido ftálico; o
- ácido vinilbenzoico (todos los isómeros), ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos los isómeros) o ácido vinilobencenosulfónico (todos los isómeros).
- c3) monómeros que contienen grupos epóxido como el éster de glicidilo del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico o éter de aliloglicidilo.
- De preferencia se usan para la preparación de los copolímeros preferidos de (met) acrilato, principalmente de los que contienen grupos glicidilo.
- Monómeros altamente funcionales del tipo previamente descrito se emplean en términos generales en cantidades inferiores. En el contexto de la presente invención por cantidades inferiores de Monómeros altamente funcionales se entienden aquellas cantidades que no conducen a la reticulación o gelificación de los copolímeros, principalmente de los copolímeros de (met) acrilato; a menos que la intención específica sea producir micropartículas poliméricas reticuladas.
- Ejemplos de unidades monoméricas adecuadas para introducir grupos funcionales reactivos en poliésteres o poliésteres-poliuretanos son 2,2-dimetiloetil- o -propilamina, que están bloqueados con una cetona, y el grupo de cetoxima resultante se hidroliza nuevamente después de la incorporación; o compuestos que contienen dos grupos hidroxilo o dos grupos amino primarios y/o secundarios, así como al menos un grupo ácido, principalmente al menos un grupo carboxilo y/o al menos un grupo de ácido sulfónico, tal como ácido dihidroxipropiónico, ácido dihidroxisuccínico, ácido dihidroxibenzoico, ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilol butírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico, ácido diaminovalérico, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminotoluenosulfónico o ácido 2,4-diaminodifenilétersulfónico.
- Un ejemplo de la introducción de grupos funcionales por medio de reacciones análogas a las de los polímeros es la reacción de resinas que contienen grupos hidroxilo con fosgeno, por lo cual resultan resinas que contienen grupos cloroformiato, y la reacción análoga a polímero de la resinas que contienen grupos cloroformiato con amoníaco y/o aminas primarias y/o secundarias para dar resinas que contienen grupos carbamato. Otros ejemplos de procedimientos adecuados de este tipo son conocidos de los documentos patentes US 4,758,632 A, US 4,301,257 A o US 2,979,514 A.
- Los componentes (O), que son reticulables con radiación actínica o con Dual-Cure, contienen en un promedio estadístico al menos uno, de preferencia al menos dos grupos con al menos un compuesto activable con radiación actínica por molécula.

En el contexto de la presente invención por un enlace activable con radiación actínica se entiende un enlace que se vuelve reactivo al irradiarse con radiación actínica y participa con otros enlaces activados de su tipo en reacciones de polimerización y/o reacciones de reticulación que proceden de acuerdo con mecanismos de radicales libres y/o iónicos. Ejemplos de enlaces adecuados son enlaces simples carbono-hidrógeno o enlaces simples o dobles de carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o carbono-silicio. De estos, los enlaces dobles carbono-carbono son principalmente ventajosos y por esto se usan de manera muy particularmente preferida. Por brevedad en lo sucesivo se denominan "enlaces dobles".

Por consiguiente, el grupo preferido contienen un enlace doble o dos, tres o cuatro enlaces dobles. Cuando se usa más de un enlace doble, los enlaces dobles pueden conjugarse. Es ventajoso si los enlaces dobles se aíslan, en particular cada uno de modo terminal, en el grupo en cuestión aquí. De acuerdo con la invención, es de particular ventaja usar dos, en particular uno, enlace(s) doble(s)

Cuando por molécula se aplica en promedio más de un grupo que puede activarse con radiación actínica, los grupos son diferentes estructuralmente uno de otro o de la misma estructura.

Cuando son estructuralmente diferentes uno de otro, en el contexto de la presente invención esto significa que se usan dos, tres, cuatro o más, pero principalmente dos, grupos que pueden activarse con radiación actínica, los cuales se derivan de dos, tres, cuatro o más, pero principalmente dos clases de monómeros.

Ejemplos de grupos adecuados son (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, éter de vinilo, éster de vinilo, de dicitopentadienilo, de norbornenilo, de isoprenilo, de isopropenilo, grupos alilo o butenilo; grupos de éter de dicitopentadienilo, de norbornenilo, de isoprenilo, de isopropenilo, de alilo o de butenilo o grupos de éster de dicitopentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, Isopropenilo, de alilo o de butenilo, pero principalmente grupos de acrilato.

Los grupos están unidos a las respectivas estructuras fundamentales de los componentes (O) por medio de grupos uretano, urea, alofanato, éster, éter y/o amidas, pero principalmente por medio de los grupos de éster. Habitualmente esto ocurre por medio de reacciones usuales y conocidas que son análogas a polímeros, tales como, por ejemplo, la reacción de grupos de glicidilo ubicados lateralmente con los monómeros olefinicamente insaturados previamente descritos que contienen un grupo ácido, de grupos hidroxilo ubicados lateralmente con los haluros de estos monómeros, de grupos hidroxilo con isocianatos que contienen enlaces dobles tales como isocianato de vinilo o isocianato de metacrililo y/o 1-(1-isocyanato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)-benceno (TMI® de la compañía CYTEC) o de grupos isocianato con los monómeros previamente descritos que contienen grupos hidroxilo.

Sin embargo, también pueden aplicarse mezclas de componentes (O) que pueden curar solamente por medio de calor y de componentes (O) que pueden curar solamente por medio de radiación actínica.

Como componentes o aglutinantes (O) se toman en consideración

-todos los aglutinantes descritos en el documento patente estadounidense US 4,268,542 A1 o en el documento US 5,379,947 A1 y las solicitudes de patentes DE 27 10 421 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 13 547 A1, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE 198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 o DE 198 41 408 A1, DE 199 08 018 o DE 199 08 013 o en el documento de patente europea EP 0 652 264 A1, y que están previstos para el uso en suspensiones de barniz transparente que pueden curar térmicamente y/o con radiación actínica,

-todos los aglutinantes descritos en las solicitudes de patentes DE 198 35 296 A1, DE 197 36 083 A1 o DE 198 41 842 A1, que están previstos para el uso en barnices transparentes de Dual-Cure,

-todos los aglutinantes descritos en la solicitud de patente alemana DE 42 22 194 A1, en la información de producto de la compañía BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, o en el documento de la compañía BASF Coatings AG "Pulverlacke, pulverlacke für industrielle Anwendungen", enero de 2000, previstos para el uso en barnices transparentes en polvo capaces de curar térmicamente, o

-todos los aglutinantes descritos en las solicitudes europeas de patentes EP 0 928 800 A1, 0 636 669 A1, 0 410 242 A1, 0 783 534 A1, 0 650 978 A1, 0 650 979 A1, 0 650 985 A1, 0 540 884 A1, 0 568 967 A1, 0 054 505 A1 o 0 002 866 A1, las solicitudes de patentes alemanas DE 197 09 467 A1, 42 03 278 A1, 33 16 593 A1, 38 36 370 A1, 24 36 186 A1 o 20 03 579 B1, en las solicitudes internacionales de patentes WO 97/46549 o 99/14254 o en los documentos patentes estadounidenses US 5,824,373 A, 4,675,234 A, 4,634,602 A, 4,424,252 A, 4,208,313 A, 4,163,810 A, 4,129,488 A, 4,064,161 A o 3,974,303 A previstos para el uso en barnices transparentes y barnices transparentes en polvo que pueden curar por medio de UV.

La preparación de los componentes (O) no presenta particularidades metódica sino que se efectúa con ayuda de los procedimientos habituales y conocidos de la química de polímeros, tal como se describen detalladamente, por ejemplo, en los documentos de patentes listados previamente.

- Otros ejemplos de procedimientos de producción adecuados para copolímeros de (met) acrilato (O) se describen en la solicitudes europeas de patentes o EP 0 767 185 A1, las patentes alemanas DE 22 14 650 B1 o DE 27 49 576 B1 y los documentos de patentes estadounidenses US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A, US 5,480,493 A, US 5,475,073 A o US 5,534,598 A o en la obra estándar de Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Edición, volumen 14/1, páginas 24 a 255, 1961. Los reactores adecuados para la copolimerización incluyen los tanques con dispositivos de agitación que son habituales y conocidos, las cascadas de tanques agitados, los reactores de tubo, los reactores de bucle o los reactores de Taylor, tal como se describen, por ejemplo, en las patentes y solicitudes de patentes DE 1 071 241 B1, EP 0 498 583 A1 o DE 198 28 742 A1 o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, volumen 50, cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.
- 5
- 10 La preparación de poliésteres y resinas alquídicas (O) se describe además, por ejemplo, en la obra estándar Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, 3. Edición, volumen 14, Urban & Schwarzenberg, Múnich, Berlín, 1963, páginas 80 a 89 y páginas 99 a 105, así como en los libros: "Résines Alkydes-Polyesters" de J. Bourry, París, editorial Dunod, 1952, "Alkyd Resins" de C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1961, así como "Alkyd Resin Technology" de T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962.
- 15 La preparación de poliuretanos y/o poliuretanos acrilados (O) se describe, por ejemplo, además en las solicitudes de patentes EP 0 708 788 A1, DE 44 01 544 A1 o DE 195 34 361 A1.

- Ejemplos de componentes (O) particularmente bien adecuados son los copolímeros de (met) acrilato que contienen grupos epóxido, con un peso de equivalente epóxido preferentemente de 400 a 2500, preferiblemente 420 a 2200, de modo particularmente preferido 430 a 2100, de modo muy particularmente preferido 440 a 2000 y principalmente de 440 a 1900, un peso molecular medio en número (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel usando un estándar de poliestireno) preferiblemente de 2000 a 20.000 y principalmente 1000 a 10.000, y una temperatura de transición vítrea (T_g) preferiblemente de 30 a 80, más preferiblemente de 40 a 70 y principalmente de 40 a 60 °C (medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC)), tal como se describe en los documentos patentes y solicitudes de patentes EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A o US 3,781,379 A.
- 20
- 25

Agentes de reticulación (V) adecuados preferidos son poliisocianatos.

- Los poliisocianatos contienen en promedio estadístico al menos 2,0, preferiblemente más de 2,0 y principalmente más de 3,0 grupos isocianato por molécula. La cantidad de grupos isocianato fundamentalmente no está restringido hacia arriba; sin embargo, de acuerdo con la invención es de ventaja cuando la cantidad no sobrepasa 15, de preferencia 12, de modo particularmente preferido 10, de modo muy particularmente preferido 8,0 y principalmente 6,0.
- 30

Ejemplos de poliisocianatos adecuados son prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato, los cuales pueden prepararse mediante reacción de polioles con un exceso de isocianatos y son preferiblemente de baja viscosidad.

- 35 Ejemplos de diisocianatos adecuados son isocianatos de isoforona (= 5-isocyanato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano), 5-isocyanato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocyanato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocyanato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dioxahexilmetan-2,4'-diisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), etilendiisocianato, trimetilhexandiisocianato, heptametilendiisocianato o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos tal como se venden bajo la denominación comercial DDI 1410 de la compañía Henkel y se describen en los documentos patentes WO 97/49745 y WO 97/49747, principalmente 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentil-ciclohexano, o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano o bis(4-isocianatociclohexil)metano líquido de un contenido de hasta 30% en peso, de preferencia 25% en peso y principalmente de 20% en peso tal como se describe en las solicitudes de patentes DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A1, DE 16 18 795 A1 o DE 17 93 785 A1, preferiblemente diisocianato de isoforona, 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano o HDI, principalmente HDI.
- 40
- 45
- 50

- También es posible usar poliisocianatos que contienen grupos de isocianurato, biureta, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona, los cuales se preparan de manera habitual y conocida a partir de los diisocianato descritos antes. Un ejemplo de procedimientos de preparación adecuados y de poliisocianatos se conocen, por ejemplo, de los documentos patentes CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150A1, EP 0 496 208
- 55

A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 o EP 0 531 820 A1.

Otros ejemplos de agentes de reticulación adecuados son poliisocianatos bloqueados.

5 Ejemplos de agentes de bloqueo adecuados para preparar los poliisocianatos bloqueados son los agentes de bloqueo conocidos de los documentos de patentes estadounidenses US 4,444,954 A o US 5,972,189 A, tales como

i) fenoles como fenol, cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico, ésteres de estos ácidos o 2,5- di-ter.-butil-4-hidroxitolueno;

ii) lactamas, como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama o β -propiolactama;

10 iii) compuestos metilénicos activos, como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, ésteres etílicos o metílicos de ácido aceto-acético malonat, o acetilacetona;

15 iv) alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, alcohol laurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, metoximetanol, 2-(-hidroxi-etoxi)fenol, 2-(hidroxipropoxi)fenol, ácido glicólico, ésteres de ácido glicólico, ácido láctico, ésteres de ácido láctico, metilolurea, metilolmelamina, diacetonalcohol, etilenclorohidrina, etilenbromhidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-ciclohexildimetanol o acetocianhidrina;

v) mercaptanos como butilmercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, t-dodecilmercaptano, 2-mercaptobenzotiazol, tiofenol, metiltiofenol o etiltiofenol;

20 vi) amidas ácidas tales como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estereamida o benzamida;

vii) imidas tales como succinimida, ftalimida o maleimida;

viii) aminas como difenilamina, fenilnaftilamina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina o butilfenilamina;

25 ix) imidazoles como imidazol o 2-etilimidazol;

x) ureas tales como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea;

xi) carbamatos como N-fenilcarbarnato o 2-oxazolidona;

xii) iminas como etilenimina;

30 xiii) oximas como acetonoxima, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metiletilketoxima, diisobutylcetoxima, diacetilmonoxima, benzofenonoxima o clorohexanoxima;

xiv) sales del ácido sulfuroso, como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio;

xv) ésteres hidroxámicos tales como metacrilato-hidroxamato de bencilo (BMH) o metacrilatohidroxamato de alilo; o

xvi) pirazoles, cetoximas, imidazoles o triazoles sustituidos; así como

35 Mezclas de estos agentes de bloqueo, principalmente dimetilpirazol y triazoles, ésteres malónicos y ésteres de ácido acético, dimetilpirazol y succinimida o butildiglicol y trimetilolpropano.

40 Como isocianatos polivalentes se emplean preferiblemente mezclas de poliisocianatos alifáticos que tienen una funcionalidad promedio de 3 a 6, preferiblemente de 3,5 a 5, grupos isocianato por mol. La cantidad de isocianato se selecciona preferiblemente de manera que 1,2 a 3, principalmente 1,5 a 2,5, grupos isocianato reacción en por grupo hidroxilo del (co) polímero; los grupos isocianato remanentes se convierten en grupos urea mediante reacción con aminas.

45 Ejemplos que pueden mencionarse de mezclas de isocianatos particularmente adecuados son mezclas de 0,1 a 10 % en peso, ante todo 0,3 a 8 % en peso de un diisocianato (por ejemplo diisocianato de hexametileno), 30 a 80 % en peso, ante todo 42 a 79 % en peso, de un triisocianato (por ejemplo biureta trifuncional de diisocianato de hexametileno) y 20 a 60 % en peso, ante todo 22 a 50 % en peso, de un isocianato con una funcionalidad de 4 a 10 (por ejemplo una biureta correspondiente de alta funcionalidad de diisocianato de hexametileno).

Otros ejemplos de agentes de reticulación adecuados son todos los poliepóxidos alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos, de bajo peso molecular, oligoméricos y poliméricos, que son conocidos, por ejemplo a base de bisfenol-A o bisfenol-F. Como poliepóxidos también son adecuados, por ejemplo, los poliepóxidos que se encuentran disponibles comercialmente bajo las denominaciones Epikote® de la compañía Shell, Denacol® de la compañía Nagase Chemicals Ltd., Japón, tales como, por ejemplo, Denacol EX-411 (éter de poliglicidilo pentaeritritol), Denacol EX-321 (éter de poliglicidilo trimetilolpropano), Denacol EX-512 (éter de poliglicidilo poliglicerol) y Denacol EX-521 (éter de poliglicidilo poliglicerol), o el éster de glicidilo del ácido trimelítico o isocianurato de triglicidilo (TGIC).

Como agentes de reticulación también es posible usar adicionalmente tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (TACT), en las cuales los residuos de alquilo contienen 1 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazinas adecuadas se describen en los documentos patentes US 4,939,213 A, US 5,084,541 A o EP 0 624 577 A1. Principalmente se usan las tris(metoxi-, tris(n-butoxi- y/o tris(2-etilhexiloxycarbonilamino)triazinas.

Son ventajosos los ésteres mixtos de metil-butilo, los ésteres mixtos de butil-2-etilhexilo y los ésteres de butilo. Estos tienen la ventaja sobre los ésteres de metilo puros de una mejor solubilidad en polímeros fundidos y también tienen menos tendencia a cristalizarse.

Además, es posible usar resinas de aminoplasto, por ejemplo resinas de melamina, en calidad de agentes de reticulación. En este contexto es posible usar cualquier resina de amino que sea adecuada para recubrimiento superior transparente o barniz transparente, o una mezcla de tales resinas de aminoplasto. Principalmente se toman en consideración las resinas de aminoplasto habituales y conocidas cuyos grupos metilol y/o metoxi metilo han sido desfuncionalizados parcialmente por medio de grupos carbamato o alofanato. Los agentes de reticulación de este tipo se describen en los documentos patentes US 4,710,542 A y EP 0 245 700 B1 así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207. Las resinas de aminoplasto también pueden aplicarse como aglutinantes (O).

Otros ejemplos de agentes adecuados de reticulación son beta-hidroxiálquilamidas tales como N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiethyl)adipamida o N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)-adipamida.

Además, es posible usar ácidos carboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena recta, saturados, que tienen 3 a 20 átomos de carbono en la molécula, principalmente ácido dodecandioico.

Otros ejemplos de agentes adecuados de reticulación son siloxanos, principalmente siloxanos con al menos un grupo trialcóxi- o dialcoxisilano.

Cuáles agentes de reticulación se aplican en particular depende de los grupos funcionales reactivos complementarios que se encuentran contenidos en los aglutinantes del barniz a base de agua.

La presente invención se refiere además al uso de los barnices a base de agua curables para el barnizado de automóviles, barnizado en la reparación de automóviles, el barnizado de construcciones en zonas interiores y exteriores, el barnizado de puertas, ventanas inmuebles, el barnizado industrial, incluido el recubrimiento de bobinas, recubrimiento de contenedores y la impregnación y/o el recubrimiento de componentes electro-técnicos, así como el barnizado de electrodomésticos, incluidos los aparatos domésticos, las calderas de calefacción en los radiadores.

Principalmente se prefiere el uso en el barnizado de automóviles, o el barnizado para reparación de automóviles, particularmente en el barnizado de automóviles.

En este documento los barnices a base de agua capaces de curar se denominan abreviadamente "barnices a base de agua".

Los barnices a base de agua son precursores capaces de curar de plásticos termoplásticos o termoestables los cuales se aplican en forma líquida, disuelta y/o preferiblemente dispersa sobre sustratos preferentemente metálicos. Habitualmente se usan para esto unidades de recubrimiento que son conocidas per se por el experto en la materia. Por medio de la presente se muestran las dos ventajas fundamentales de los barnices a base de agua: la libertad total o en gran medida de solventes orgánicos y la facilidad de reciclar el exceso de rociado al procedimiento de recubrimiento.

Los barnices a base de agua capaces de curar contienen además de los policarbonatos, dado el caso al menos un componente (F) funcional de un barniz a base de agua. Además, el barniz a base de agua contiene al menos un componente (O) oligomérico y/o polimérico en calidad de aglutinante y al menos un reticulador (V).

Como componentes (F) funcionales se toman en consideración todos los componentes típicos para los barnices, excepto las sustancias mencionadas como (O) o (V) así como los policarbonatos híper-ramificados.

Los barnices a base de agua según la invención pueden contener el componente (F) funcional en cantidades habituales para los barnices, por ejemplo entre 0,1 y 5 % en peso, respecto de su cuerpo sólido.

Ejemplos de componentes (F) adecuados, típicos para barnices, son materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes u opacos y/o nanopartículas y/o adyuvantes y/o aditivos tales como absorbentes de UV, agentes de protección solar, trampas de radicales libres, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, catalizadores para la reticulación, iniciadores termolábiles de radicales libres, foto iniciadores, diluyentes reactivos térmicamente curables, reactivos curables con radiación actínica, promotores de adhesión, agentes de control de flujo, adyuvantes formadores de película, retardantes de llamas, inhibidores de corrosión, adyuvantes de flujo libre, ceras y/o agentes de acabado satinado. Los componentes (F) pueden aplicarse individualmente o como mezclas.

En el contexto de la presente invención, por radiación actínica se entiende la radiación electromagnética tal como infrarroja cercana, luz visible, radiación UV o radiación de rayos X, principalmente radiación UV, o radiación corpuscular, como radiación de electrones.

Ejemplos de materiales de carga orgánicos e inorgánicos adecuados son creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos tales como talco, mica o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o materiales de carga orgánicos como polvo de plástico, principalmente de poliamida o poliacrilonitrilo. Como complemento refiérase a Römpf Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, »Füllstoffe«.

De manera preferente se aplican mica y talco cuando debe mejorarse la resistencia al rayado de los recubrimientos producidos a partir de los barnices a base de agua.

Además, es ventajoso usar mezclas de materiales de carga inorgánicos con forma de laminillas, tal como talco, mica y materiales de carga inorgánicos que no tienen forma de laminillas como creta, dolomita, sulfato de calcio o sulfato de bario, porque esto permite ajustar muy efectivamente la viscosidad y la reología.

Ejemplos de materiales de carga transparentes adecuados son aquellos a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio, pero especialmente nanopartículas a base de los mismos.

Como componentes (F) se toman en consideración, además, adyuvantes y/o aditivos tales como absorbentes de UV, protectores solares, trampas de radicales libres, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, catalizadores para la reticulación, iniciadores termolábiles de radicales libres, foto iniciadores, diluyentes reactivos capaz de curar térmicamente, diluyentes reactivos capaz de curar con radiación actínica, promotores de adhesión, agentes de control de flujo, auxiliares de formación de película, retardantes de llama, inhibidores de corrosión y/o agentes de acabado satinado, los cuales pueden aplicarse individualmente o en forma de mezclas.

Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados, capaces de curar térmicamente son dietilooctanodioles isoméricos posicionalmente o compuestos hiper-ramificados que contienen grupos hidroxilo o dendrímeros, tal como se describen en las solicitudes de patentes DE 198 09 643 A1, DE 198 40 605 A1 o DE 198 05 421 A1.

Ejemplos de diluyentes reactivos adecuados, capaces de curar con radiación actínica, son aquellos descritos en Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, en la página 491 bajo la palabra clave »Reaktivverdünner«.

Ejemplos de iniciadores adecuados termolábil es de radicales libres son peróxidos orgánicos, compuestos azoicos orgánicos o iniciadores de disociación de C-C tales como peróxidos de dialquilo, ácidos peroxocarboxílicos, peroxodicarbonatos, ésteres de peróxido, hidroperóxidos, peróxidos de cetona, azodinitrilos o éteres de benzopinacolsililo.

Ejemplos de catalizadores adecuados para la reticulación son lactato, citrato, etilhexanoato o dimetilolpropionato de bismuto, dilaurato de dibutil-estaño, decanoato de litio u octoato de zinc, ácidos sulfónicos orgánicos bloqueados con aminas, compuestos de amonio cuaternarios, aminas, imidazol y derivados de imidazol tales como 2-estirilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-metilimidazol y 2-butilimidazol, tal como se describen en la patente belga No. 756,693, o catalizadores de fosfonio tal como yoduro de etiltrifenilfosfonio, cloruro de etiltrifenilfosfonio, tiocianato de etiltrifenilfosfonio, complejos de etiltrifenilfosfonio-acetato-ácido acético, yoduro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio y complejos de tetrabutilfosfonio-acetato-ácido acético, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos de patentes estadounidenses US 3,477,990 A o US 3,341,580 A.

Ejemplos de foto-iniciadores adecuados se describen en Römpf Chemie Lexikon, 9. Edición expandida y revisada, editorial Georg Thieme Verlag Stuttgart, volumen 4, 1991, o en Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, páginas 444 a 446.

Ejemplos de antioxidantes adecuados son hidrazinas y compuestos de fósforo.

Ejemplos de agentes protectores solares adecuados son compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas.

Ejemplos de trampas adecuadas de radicales libres e inhibidores de polimerización son fosfitos orgánicos o derivados de 2,6 di-ter-butilfenol.

- 5 Ejemplos de agentes adecuados de desgasificación son diazadicicloudodecano o benzoina;

Otros ejemplos de componentes (F) listados antes y de otros componentes (F) funcionales se describen detalladamente en el libro de texto »Lackadditive« de Johan Bielemano, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998.

- 10 Ejemplos de tales otros aditivos son antiespumantes, agentes humectantes, sustancias promotoras de adhesión, catalizadores, agentes de control de flujo, agentes anticráter, protectores de luz solar y espesantes tales como, por ejemplo, polímeros sintéticos con grupos de efecto iónico y/o asociativo como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, poli(ácido (met)acrílico), polivinilpirrolidona, poliuretanos o poliacrilatos etoxilados modificados para ser hidrófugos, micropartículas poliméricas reticuladas o no reticuladas.

- 15 Además, los barnices de base acuosa según la invención contienen al menos un pigmento (G), por ejemplo pigmentos que proporcionan color y/o efecto, fluorescentes, conductores de electricidad y/o que hacen pantalla al campo magnético, polvos metálicos o colorantes orgánicos solubles.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos u orgánicos que proporcionan color y materiales de carga son dióxido de titanio, dióxido de titanio micronizado, pigmentos de óxido de hierro, negros de carbono, dióxido de silicio, sulfato de bario, mica micronizada, talco, caolín, creta, filosilicatos, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolidona, pigmentos de perileno.

- 20 Ejemplos de pigmentos que proporcionan efectos son pigmentos de metal, por ejemplo de aluminio, cobre u otros metales; pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, pigmentos de metal recubiertos con óxido metálico, por ejemplo aluminio recubierto con dióxido de titanio, mica recubierta tal como, por ejemplo, mica recubierta con dióxido de titanio, pigmentos con efecto de grafito, óxido de hierro en forma de laminillas, pigmentos de ftalocianina de cobre en forma de laminillas. Los pigmentos de efecto se introducen generalmente en forma de una pasta acuosa o no acuosa habitual en el comercio, se mezcla dado el caso con solventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y aditivos, y después se mezclan con un aglutinante acuoso con cizallamiento. Los pigmentos de efecto en forma de polvo puede tratarse primero para dar una pasta con solventes orgánicos capaces de diluirse preferiblemente con agua y aditivos.

- 30 Ejemplos de pigmentos de efecto que son adecuados son pigmentos en forma de laminillas metálicas tales como bronce de aluminio habituales en el comercio, bronce de aluminio cromados de acuerdo con el documento DE 36 36 183 A1 y bronce de acero inoxidable habituales en el comercio así como pigmentos de efecto no metálicos como, por ejemplo, pigmentos edificantes y de interferencia, pigmentos de efecto en forma de laminillas a base de óxido de hierro el cual presenta un tono de color Rosa marrón o pigmentos de efecto cristalinos líquidos. Como complemento refiérase a Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, »Effektpigmente« y páginas 380 y 381 »Metalloxid-Glimmer-pigmente« hasta »Metallpigmente«, y las solicitudes de patentes y las patentes DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

- 40 Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados que proporcionan color son pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o litopones; pigmentos negros como negro de carbón, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos abigarrados como óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidrato, verde de cobalto o verde ultramarina, azul cobalto, azul ultramarino o azul manganeso, violeta ultramarina o violeta de cobalto y violeta manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfuro seleniuro de cadmio, rojo molibdato o rojo ultramarino; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y de corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

- 50 Ejemplos de pigmentos orgánicos adecuados que proporcionan color son pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzoimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioindigo, pigmentos de complejo de metal, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

A manera de complemento refiérase a Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181, »Eisenblau-pigmente« hasta »Eisenoxidschwarz«, páginas 451 a 453 »Pigmente« hasta »Pigmentvolumenkonzentration«, página 563 »Tioindigo-pigmente«, página 567 »Titandioxid-pigmente«, páginas

400 y 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«, página 459 »Polycyclische Pigmente«, página 52, »AzometinPigmente«, »Azopigmente«, y página 379, »Metallcomplex-pigmente«.

Ejemplos de pigmentos fluorescentes (pigmentos fluorescentes a la luz del día) son pigmentos de bis(azometina).

5 Ejemplos de pigmentos adecuados que conducen la electricidad son pigmentos de dióxido de titanio/óxido de estaño.

Ejemplos de pigmentos que hacen pantalla al campo magnético son pigmentos a base de óxidos de hierro o dióxido de cromo.

Ejemplos de polvos metálicos adecuados son polvos de metales y aleaciones metálicas de aluminio, zinc, cobre, bronce o latón.

10 Colorantes orgánicos solubles adecuados son colorantes orgánicos resistentes a la luz, con una tendencia baja, o no presente, a la migración desde el barniz de base acuosa y de los recubrimientos producidos a partir de la misma. La tendencia a la migración puede estimarse por el experto en la materia por medio de su conocimiento general especializado y/o determinarse con ayuda de ensayos preliminares sencillos de orientación, por ejemplo en el contexto de ensayos de tono.

15 La proporción de peso del pigmento (G) o del compuesto funcional (F) (cuando está presente) al aglutinante en el barniz de base acuosa se encuentra, por ejemplo, entre 0,05 : 1 a 3 : 1, para lactonas a base de agua de efecto se encuentra, por ejemplo, preferiblemente en 0,1 : 1 a 0,6 : 1, para barnices de base acuosa de un solo color se encuentra preferiblemente más alta, por ejemplo en 0,1 : 1 a 2,5 : 1, cada caso respecto del peso de cuerpos sólidos.

20 Los pigmentos de color y/o los materiales de carga pueden estar movidos, por ejemplo, en una porción del aglutinante acuoso. La molienda también puede tener lugar con preferencia en una resina de pasta especial que es capaz de diluirse con agua. La molienda puede efectuarse en aparatos típicos conocidos por el especialista. Después, el resto del aglutinante acuoso o de la resina de pasta acuosa se usa para completar la dispersión de pigmento de color acabada.

25 La incorporación de policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper ramificados puede efectuarse en cualquier etapa durante la preparación de los barnices a base de agua, por ejemplo incluso sólo como aditivo al barniz de base acuosa terminada, en forma de, por ejemplo, un agente de corrección adicionado con posterioridad. La incorporación estable de los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o híper-ramificados se logra por lo general sin una complejidad particular en la operación de mezclado. Dado el caso
30 también puede requerirse una dispersión.

Los barnices a base de agua según la invención son particularmente adecuadas para recubrir sustratos tales como superficies plásticas, vidrio, cerámica, cuero, materiales de construcción minerales tales como cemento-ladrillos moldeados y bloques de cemento-fibra y particularmente para madera y MDF, y principalmente para metales y metales recubiertos.

35 Sustratos adecuados para los barnices a base de agua según la invención son, por ejemplo, polímeros termoplásticos, principalmente poli(metacrilatos de metilo), poli(metacrilatos de butilo), poli(tereftalatos de etileno), poli(tereftalatos de butileno), poli(fluoruros de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilonitriloetilenoetilenoestireno (AEPDM), polieterimidaz, polietercetonaAS, poli(sulfuros de fenileno), polifeniléneteros o sus mezclas.

40 Además, pueden mencionarse polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliésteres, poliamidas, poliéteres, policarbonato, polivinilacetato, poli(acrilonitrilo), poli(acetal, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas epóxicas o poliuretanos, los copolímeros en bloque o injertados y mezclas de los mismos.

45 Preferiblemente pueden mencionarse plásticos de ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PANO, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SANO, SB, SMS, UF, UP (abreviaturas de acuerdo con la norma DIN 7728) y policetonas alifáticas.

50 Sustratos particularmente preferidos son poliolefinas tales como, por ejemplo, PP (polipropileno), el cual puede ser dado el caso isotáctico, sindiotáctico o atáctico y dado el caso no estar orientado o puede orientarse por medio de estiramiento uniaxial o biaxial, SAN (copolímeros de estireno-acrilonitrilo), PC (policarbonatos), PVC (poli(cloruro de vinilo)), PMMA (poli(metacrilatos de metilo)), PBT (poli(tereftalatos de butileno)), PA (poliamidas), ASA (copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato) y ABS (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), y sus mezclas físicas

(blends). Particularmente se prefieren PP, SANO, ABS, ASA así como mezclas de ABS o ASA con PA o PBT o PC. Las poliolefinas, PMMA y PVC se prefieren de manera muy particular.

Muy particularmente se prefiere ASA, principalmente de acuerdo con la norma DE 196 51 350 y la mezcla ASA/PC. Igualmente se prefiere poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o PMMA modificado por impacto.

- 5 Otro sustrato preferido para el recubrimiento con los barnices a base de agua con la invención son metales que pueden tratarse preliminarmente de manera opcional con un cebador.

Fundamentalmente puede tratarse de cualquier tipo de metal. Principalmente se trata de tales metales o aleaciones que habitualmente se empleen como herramientas metálicas de construcción y que tengan que protegerse contra la corrosión.

- 10 Principalmente se trata de superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. Estas pueden ser las superficies de cuerpos compuestos completamente de dichos metales y/o aleaciones. Pero los cuerpos también pueden estar recubiertos con estos metales y ellos mismos pueden consistir de otros tipos de materiales, tales como otros metales, aleaciones, polímeros o materiales composites, por ejemplo. Estas superficies pueden ser aquéllas de piezas de colada, de hierro galvanizado o de acero. En una forma preferida de realización de la presente invención, las superficies en cuestión son de acero.

- 15 Las aleaciones de Zn o Al son conocidas por el especialista. Dependiendo del uso final deseado, el especialista selecciona la naturaleza de la cantidad de componentes de aleación. Los componentes típicos de las aleaciones de zinc incluyen más particularmente Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. los componentes típicos de las aleaciones de aluminio incluyen principalmente Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. También puede tratarse de aleaciones de Al/Zn en las cuales Al y Zn están presentes en cantidades aproximadamente iguales. El acero recubierto con aleaciones de este tipo se encuentra comercialmente disponible. El acero puede contener los componentes típicos de aleación conocidos por el especialista.

También es concebible el uso de los barnices de base acuosa según la invención para tratar hierro recubierto con estaño/acero (hojalata).

- 20 Los barnices a base de agua según la invención son adecuadas adicionalmente para recubrir sustratos tales como madera, papel, textil, cuero, no tejidos, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales tales como ladrillos moldeados de cemento y paneles de cemento-fibra o metales o metales recubiertos, preferiblemente de plásticos o metales, principalmente en forma de láminas, de modo particularmente preferido metales.

- 30 Las placas de base acuosa sirven principalmente para la producción de recubrimientos de tubos (tuberías), mercancías en forma de alambres de todos los tipos, bridas y periferias en los segmentos interiores y exteriores, guardarropas montados en la pared y marcos de camas, postes, muebles de jardín, barreras de tráfico, equipo de laboratorio, rejillas de alambre, insertos para máquinas lavavajillas, cestas de compras, piezas de maquinaria, máquinas eléctricas, rotores, estatores, bobinas eléctricas, cajas de aislamiento, calderas de calefacción, cilindros de frenos, plantas químicas o señales de tránsito.

Para recubrir, la estrategia normal es llevar a cabo un recubrimiento convencional con los barnices de base acuosa según la invención de una manera conocida, luego realizar un secado y un curado para retirar cualquier solvente presente.

- 40 El recubrimiento de los sustratos se efectúa de acuerdo con procedimientos normales que son conocidos por el especialista en los cuales se aplica un barniz de base acuosa a un espesor deseado sobre el sustrato objetivo y se retiran los componentes volátiles. Esta operación puede repetirse una o varias veces, si se desea. La aplicación sobre el sustrato puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo mediante inyección, rociado, aplicación con rasqueta, con cepillo, con rollos, con rodillos y principalmente mediante aspersión electrostática o aspersión con aire comprimido. El espesor del recubrimiento se encuentra en términos generales en un intervalo desde aproximadamente 3 hasta 1000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Las placas de base acuosa según la invención, que proporcionan color y/o efecto, pueden usarse en la producción de barnizados de capas múltiples, principalmente en barnizados de doble capa decorativa de barniz base/barniz transparente, y en términos generales en barnizados de múltiples capas.

- 50 Los barnices de base acuosa según la invención son adecuadas para producir barnizados de capas múltiples, más particularmente barnizados de capas múltiples que proporcionan color y/o efecto, preferiblemente barnizados de dos capas en el segmento de automotores. Éstas son adecuadas para el barnizado de vehículos automotores y para el barnizado en la reparación de vehículos automotores, aunque pueden emplearse en otras áreas, tales como el barnizado de plásticos, principalmente el barnizado de piezas de vehículos automotores.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la producción de barnizados de varias capas, preferiblemente barnizados de dos capas aplicando un barniz de base acuosa según la invención y un barniz transparente. Los barnices de base acuosa según la invención pueden aplicarse en este caso sobre los tipos más diversos de sustratos. En términos generales se trata de sustratos metálicos o plásticos. A menudo estos son recubiertos de manera preliminar, es decir que los sustratos plásticos pueden proveerse de un cebador plástico, por ejemplo; los sustratos metálicos poseen en términos generales un recubrimiento de cebador aplicado mediante electroforesis, por ejemplo, y puede tener dado el caso de manera adicional una o varias capas de barniz, como por ejemplo una capa de imprimación. Los barnices de base acuosa según la invención se aplican preferiblemente rociando en un espesor de película seca de 8 a 50 μm ; para barnices de base acuosa de efecto, el espesor de capas secas se encuentra por ejemplo preferiblemente en 10 a 25 μm , mientras que para las placas de base acuosa de color sólido el espesor se encuentra preferiblemente más alto, por ejemplo en 10 a 40 μm .

La aplicación se efectúa preferiblemente mediante el procedimiento húmedo sobre húmedo, es decir después de una fase de evaporación, por ejemplo a 20 a 60 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, las capas de barniz de base acuosa se recubren con un barniz transparente habitual en un espesor de capa seca preferiblemente de 30 a 60 μm y se secan o se reticulan conjuntamente con la capa de barniz transparente a temperaturas de, por ejemplo, 20 a 150 $^{\circ}\text{C}$. Las condiciones de secado del barnizado de capas múltiples del barniz de base acuosa y de barniz transparente dependen del sistema de barniz transparente usado. Para propósitos de reparación se prefieren, por ejemplo, a temperaturas de 20 a 80 $^{\circ}\text{C}$. Para propósitos de barnizado en serie se prefieren temperaturas por encima de 100 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo por encima de 110 $^{\circ}\text{C}$.

La formación observada a veces en el estado de la técnica de una capa lechosa, similar a un velo, sobre la superficie del barniz transparente ya no puede observarse en caso de barnizados de capas múltiples producidas usando el barniz de base acuosa según la invención, incluso en casos de tonos de color oscuros.

Como barniz transparente son adecuados fundamentalmente todos los barnices transparentes conocidos o los medios de recubrimiento pigmentados transparentes. En este contexto es posible usar barnices transparentes mono componentes (1 K) o bicomponentes (2 K) que contienen solventes, barnices transparentes 1 K o 2 K que pueden diluirse con agua, barnices transparentes en polvo o suspensiones acuosas de barnices transparentes en polvo. Preferiblemente se emplean barnices transparentes de poliuretano de 2 K para el recubrimiento a partir de capas de barniz base, producidas por barnices de base acuosa según la invención. Mediante el uso según la invención de los policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados en barnices de base acuosa conocidas que proporcionan color y/o efectos, es posible lograr una reducción ostensible en el límite de humectación.

La presente invención ha de explicarse más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

Policarbonatos hiper-ramificados:

Instrucción de operación general:

Los polioles polifuncionales usados fueron etoxilados o propoxilados con base en trimetilolpropano (TMP) o glicerina (Glic) como una molécula iniciadora y sus composiciones fluctuaban en el promedio estadístico alrededor de los valores indicados en la tabla 1 para el grado de injerto con óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO).

El poliol polifuncional, el carbonato de dietilo y el carbonato de potasio o hidróxido de potasio como catalizador (cantidad respecto de la cantidad de poliol en ppm en peso) fueron cargados de acuerdo con las cantidades del lote según la tabla 1 en un matraz de tres cuellos equipado con agitador, condensador de reflujo y un termómetro interno; la mezcla se calienta a 140 $^{\circ}\text{C}$ y se agita a esta temperatura por 2 horas. A medida que avanza el tiempo de reacción hay una reducción en la temperatura de la mezcla de reacción debido al inicio del enfriamiento por evaporación del etanol liberado. Luego el condensador de reflujo se intercambia por un refrigerador descendiente; se adiciona un equivalente de ácido fosfórico con base en la cantidad equivalente de catalizador. El etanol se retira mediante destilación y la temperatura de la mezcla de reacción se incrementa lentamente hasta 160 $^{\circ}\text{C}$. El alcohol retirado mediante destilación se recoge en un matraz enfriado de fondo redondo y se pesa y la conversión se determina de esta manera como un porcentaje de la conversión completa teóricamente posible (véase tabla 1). A continuación, se hace pasar nitrógeno seco a través de la mezcla de reacción a 160 $^{\circ}\text{C}$ durante un lapso de 1 hora a fin de retirar cualquier cantidad residual de monómeros que estén presentes todavía. Después se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Los policarbonatos fueron analizados mediante cromatografía de permeación en gel usando un refractómetro como detector. La fase móvil usada fue dimetilacetamida; el estándar usado para determinar el peso molecular fue poli (metacrilato de metilo) (PMMA).

Tabla 1: Policarbonatos, materias primas y productos finales

Ejem. No.	Poliol	Proporción molar polioli : carbonato de dietilo	Catalizador, ppm en peso respecto de la cantidad de polioli	Destilado, cantidad de etanol respecto de conversión completa % molar	Pesos moleculares GPC (g/mol) Mw Mn
1	TMP x 3 EO	1:1	K ₂ CO ₃ 150	66	2000 1170
2	TMP x 3 EO	1:1	K ₂ CO ₃ 150	95	10300 2300
3	TMP x 3 EO	1:1,1	K ₂ CO ₃ 150	93	23600 2700
4	TMP x 12 EO	1:1	KOH 200	90	25600 3900
5	TMP x 12 EO	1:1	KOH 150	80	6800 2700
6	TMP x 5,4 PO	1:1	KOH 200	85	4000 1700
7	TMP x 5,4 PO	1:1,3	KOH 100	81	23300 2700
8	TMP x 1,2 PO	1:1	K ₂ CO ₃ 150	70	1400 850
9	Glyc x 5 EO	1:1	K ₂ CO ₃ 150	93	8800 2400

Ejemplos de aplicación:

Empleo de los policarbonatos de la invención en barnices de base acuosa:

Ejemplo 10

- 5 El producto comercial Black Magic® fue sometido a un ensayo para determinar el límite de humectación del barniz transparente (BT) sobre el barniz de base dependiendo del espesor de capa del barniz transparente.

Igualmente se sometió una mezcla de este producto comercial con 0,5% del policarbonato (PC) del ejemplo 5 (tabla 1) a este ensayo.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

- 10 Límite de humectación para Black Magic®: 21 µm espesor de capa de BT
- Límite de humectación para Black Magic® + 0,5% PC 13 µm de espesor de capa de BT

Ejemplo 11

El producto comercial Sunset Red® fue sometido a un ensayo con el cual se determina el límite de humectación del barniz transparente sobre el barniz de base dependiendo del espesor de capa del barniz transparente.

- 15 Igualmente fue sometida una mezcla de este producto comercial con 0,5% del policarbonato (PC) del ejemplo 5 (tabla 1) a este ensayo.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Límite de humectación para Sunset Red®: 17 µm de espesor de capa de BT
- Límite de humectación para Sunset Red® + 0,5% PC: 14 µm de espesor de capas de BT

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado, no reticulado como aditivo en barnizados de varias capas, compuesto de un barniz de base acuosa y un barniz transparente, en donde el barniz a base de agua contiene el al menos un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado, no reticulado.
2. Uso de policarbonatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados, no reticulados para disminuir el límite de humectación durante el barnizado de varias capas con barniz a base de agua y barniz transparente según la reivindicación 1.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la fracción del policarbonato en el barniz a base de agua es del 0,1 al 15 % en peso.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el cual el barniz a base de agua contiene uno o varios aglutinantes y dado el caso pigmentos, así como dado el caso materiales de carga, reticulantes, solventes orgánicos y/o aditivos habituales en los barnices.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el policarbonato en el barniz a base de agua se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
 - a) preparación de uno o de varios productos de condensación (K) mediante
 - a1) reacción de al menos un carbonato orgánico (A) de la fórmula general $RO[(CO)O]_nR$ con al menos un alcohol (B1) alifático, alifático/aromático o aromático, el cual comprende al menos 3 grupos OH, con la eliminación de alcoholes ROH, en cuyo caso R es independientemente entre sí un residuo de hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático, con 1 a 20 átomos de C y en cuyo caso los residuos R también pueden enlazarse entre sí con la formación de un anillo, preferiblemente un anillo de cinco a seis miembros, y n representa un número entero de 1 a 5
 - o
 - a2) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con dicho alcohol (B1) alifático, alifático/aromático o aromático con la liberación de cloruro de hidrógeno,
 - y
 - b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para formar un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o hiper-ramificado,en el cual la proporción de cantidades de los grupos OH a los fosgenos o los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de tal manera que los productos de condensación (K) tienen en promedio un grupo carbonato o cloruro de carbamilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o cloruro de carbamilo.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol (B1) se hace reaccionar con una a 30 moléculas de óxido de etileno y/o de óxido de propileno y/o de óxido de iso-butileno por grupo hidroxilo.
7. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el alcohol (B1) se selecciona del grupo compuesto por glicerina, trimetileletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol y pentaeritritol.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el policarbonato se hace reaccionar al menos parcialmente con al menos un alcohol mono funcional de poli (óxido de alquileo) poliéter.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el barniz a base de agua presenta un contenido de sólidos del 10 al 50 % en peso.
10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el barnizado de automóviles, barnizado de reparación de automóviles, barnizado de construcciones en los sectores internos y externos, barnizado de puertas, ventanas y muebles, barnizado industrial, recubrimiento de bobina, recubrimiento de contenedores e impregnación y/o revestimiento de componentes electrotécnicos, barnizado de electrodomésticos, incluidos aparatos domésticos, calderas de calefacción, radiadores, tubos (conductos), productos de alambres, bridas y grifería, guardarropas de pared, armaduras de cama, postes, muebles de jardín, barreras para el tráfico, equipos de laboratorio, rejas de alambre, insertos para máquinas lavavajillas, cestas para compras, piezas de maquinaria, máquinas eléctricas, rotores, estatores, bobinas eléctricas, cajas de aislamiento, calderas de calefacción, cilindros de frenos, plantas químicas o señales de tránsito.

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el recubrimiento de plástico, vidrio, cerámica, cuero, materiales de construcción minerales, bloques moldeados de cemento, placas de cemento y fibra, madera, MDF, metales y metales recubiertos.
- 5 12. Procedimiento para la preparación de barnizados de varias capas, caracterizado porque se aplica un barniz a base de agua que contiene al menos un policarbonato altamente funcional, altamente ramificado o híper-ramificado, no reticulado, sobre un sustrato, se expulsa el aire a 20 hasta 60 °C, a continuación se recubren con barniz con un barniz transparente y se seca o se reticula conjuntamente con este.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el espesor de la capa de secado del barniz a base de agua es de 8 a 50 µm.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque el espesor de capa de secado del barniz transparente es de 30 a 60 µm.