

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 799**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/04** (2006.01)

**C09D 169/00** (2006.01)

**C08L 33/04** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2008 PCT/EP2008/065861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09065868**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2008 E 08851867 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2225337**

54 Título: **Uso de polímeros altamente ramificados en dispersiones de polímero para pinturas brillantes**

30 Prioridad:

**19.11.2007 EP 07121034**  
**14.12.2007 EP 07150041**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN;**  
**BRUCHMANN, BERND;**  
**DERSCH, ROLF y**  
**SCHÖNFELDER, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 648 799 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

Uso de polímeros altamente ramificados en dispersiones de polímero para pinturas brillantes

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de revestimientos con brillo elevado, a agentes de revestimiento acuosos para un procedimiento de este tipo así como al uso de polímeros altamente ramificados como aditivo para dispersiones de polímero acuosas para agentes de revestimiento, que conducen a revestimientos con brillo elevado.

De acuerdo con su capacidad de reflejar la luz se clasifican las pinturas habitualmente en tres categorías

1. pinturas mates con un brillo especular inferior al 15 % de reflexión,
- 10 2. pinturas de brillo sedoso con un brillo especular de aproximadamente el 35 % al 50 % de reflexión y
3. pinturas de alto brillo con un brillo especular de > 70 % de reflexión,

en cada caso con respecto a la luz con un ángulo de impacto de 60 °.

15 La calidad de agentes de revestimiento no pigmentados y especialmente pigmentados a base de dispersiones de polímero acuosas depende de manera decisiva del brillo de los revestimientos obtenidos. Por tanto no han faltado intentos de mejorar éstos mediante adiciones adecuadas. Con frecuencia presentan estas adiciones sin embargo el inconveniente de que presentan aún una cierta volatilidad, lo que repercute negativamente en el contenido en VOC de los revestimientos obtenidos a partir de esto.

20 El documento WO 00/29495 describe un agente de revestimiento que contiene un disolvente, una resina alquídica (resina de poliéster) y un polímero de estrella. Los polímeros de estrella sirven a este respecto como agentes de modificación para la mejora de las propiedades de aplicación de los agentes de revestimiento, por ejemplo para la obtención de una viscosidad más baja. Éstos se derivan de tioles polifuncionales que presentan al menos tres cadenas laterales vinílicamente insaturadas.

El documento WO 01/96411 describe polímeros de estrella anfífilicos que presentan un núcleo a base de mercaptano así como al menos tres brazos de polímero que parten de éste, así como el uso de estos polímeros de estrella para la estabilización de dispersiones de polímero acuosas.

25 El documento WO 2004/016700 describe una dispersión de copolímero a base de agua, que puede obtenerse mediante copolimerización usando al menos un polímero dendrítico funcionalizado con grupos alquilenos. Las dispersiones de copolímero así obtenidas se caracterizan por propiedades de "pegajosidad" mejoradas. En este documento no se enseña añadir un polímero altamente ramificado a una dispersión de polímero acuosa para facilitar por consiguiente agentes de revestimiento acuosos que conducen a revestimientos con brillo elevado.

30 El documento WO 2004/016701 describe una dispersión acuosa de homo- o bien copolímero, que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión, en la que se usa un dendrímero con funcionalidad alquénica como adición. La composición puede usarse como aglutinante para revestimientos. No se ha divulgado un uso para el aumento del brillo.

35 El documento WO 2004/037928 describe una composición de resina acuosa de secado al aire, que está constituida por un polímero hiper-ramificado con funcionalidad ácido graso, que se seca en el aire, una resina alquídica no anfífilica, un agente secante y un estabilizador.

40 El documento WO 2005/003186 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero acuosas a base de copolímeros, que contienen introducido de manera polimerizada al menos un monómero hidrófobo de alilo, de vinilo, maleico o de dieno, realizándose la polimerización en presencia al menos de un polímero dendrítico. El polímero dendrítico permite a este respecto usar también monómeros muy hidrófobos con una solubilidad en agua inferior a 0,001 g/l para la polimerización en emulsión. El uso de tales polímeros dendríticos como adición para dispersiones de polímero, para facilitar por consiguiente agentes de revestimiento acuosos que conducen a revestimientos con brillo elevado, no se ha descrito.

45 El documento EP 1006165 A2 describe una composición de revestimiento que contiene un polímero de vinilo con grupos de dendrímero de carbosiloxano enganchados. La introducción de estos grupos se realiza mediante copolimerización por radicales con dendrímeros de carbosiloxano con funcionalidad vinilo. La composición de revestimiento sirve para el sector de la construcción, edificios, automóviles, etc. El revestimiento es resistente a la intemperie, al agua y a la congelación y muestra una buena conservación en brillo y repulsa al agua.

50 K. Manczyk, P. Szewczyk describen en Prog. Org. Coat. 2002, 44, 99-109 resinas alquídicas "high-solids" altamente ramificadas. Éstas pueden basarse tanto en estructuras en forma de estrella como también hiper-ramificadas. Con grado de ramificación creciente se secan estas resinas alquídicas más rápidamente. Además de otras propiedades técnicas de aplicación se ha indicado también el brillo. Sin embargo no puede deducirse de este documento que son adecuados polímeros hiper-ramificados como adición dirigida para la mejora del brillo. Un contenido de divulgación comparable lo tiene el artículo de E. Bat, G. Gündüz, D. Kisakürek, I. M. Akhmedoc en Prog. Org. Coat. 2006, 55,

330-336.

La presente invención se basaba en el objetivo de poner a disposición dispersiones de polímero acuosas para su uso en agentes de pintura con brillo elevado. Éstas debían servir a este respecto especialmente para el aumento del brillo de pinturas de brillo a base de dispersiones de acrilato.

- 5 Sorprendentemente se encontró que este objetivo se soluciona mediante el uso de polímeros altamente ramificados en dispersiones de polímero acuosas para agentes de revestimiento.

Un primer objeto de la invención es por tanto un procedimiento para la preparación de revestimientos con brillo elevado, en el que se aplica sobre un sustrato un agente de revestimiento acuoso que contiene una dispersión de polímero acuosa (PD) y un polímero altamente ramificado.

- 10 Otro objeto de la invención son agentes de revestimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

- al menos una dispersión tal como se define a continuación, que contiene un polímero altamente ramificado como aditivo,
  - eventualmente al menos una carga inorgánica y/o pigmento inorgánico,
  - coadyuvantes habituales y
- 15 - agua hasta el 100 % en peso.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para el aumento del brillo de un revestimiento a base de una dispersión de polímero acuosa (PD), que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión por radicales al menos de un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (M), mediante adición al menos de un polímero altamente ramificado.

- 20 La adición del polímero altamente ramificado a la dispersión de polímero (PD) puede realizarse antes y/o durante y/o tras la polimerización en emulsión para la preparación de (PD). Una adición tras la polimerización en emulsión comprende a este respecto también una adición en el contexto de la formulación de un producto, que contiene un polímero en emulsión a base al menos de un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (M). Para ello puede añadirse al menos un polímero altamente ramificado, tal como se define a continuación, como aditivo a una pintura. Otro
- 25 objeto de la invención es por tanto el uso al menos de un polímero altamente ramificado como aditivo para un producto que contiene un polímero en emulsión a base al menos de un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado (M), tal como se define a continuación, para el aumento del brillo de los revestimientos preparados a partir de esto.

- Otro objeto de la invención es el uso de polímeros altamente ramificados, tal como se define a continuación, como aditivo para agentes de revestimiento acuosos, que contienen una dispersión de polímero acuosa (PD), para el
- 30 aumento del brillo de los revestimientos preparados a partir de esto.

Otro objeto de la invención es el uso de una dispersión de polímero acuosa (PD), que contiene un polímero altamente ramificado como aditivo, como componente en lacas transparentes y en pinturas de brillo alto.

- La determinación del brillo de la pintura puede realizarse según la norma DIN 67530. Para ello se aplica la pintura con 240  $\mu\text{m}$  de anchura sobre una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. La probeta se
- 35 coloca en un reflectómetro calibrado y con ángulo de incidencia definido se determina hasta qué punto se ha reflejado o se ha dispersado la luz reflejada. El valor del reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto más alto sea el valor, más alto es el brillo).

- El brillo de lacas de brillo sedoso es preferentemente mayor de 15 a 60 °. El brillo de lacas de brillo alto a base de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención es preferentemente mayor de 60 a 20 °. El brillo de lacas de
- 40 brillo alto es preferentemente mayor de 80 a 60 °.

La dispersión de polímero (PD) usada de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0,1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión de polímero, al menos de un polímero altamente ramificado. Las cantidades de uso habituales del polímero altamente ramificado se encuentran por ejemplo en un intervalo del 1 % al 5 % en peso.

- 45 El uso de acuerdo con la invención de los polímeros altamente ramificados conlleva al menos una de las siguientes ventajas:

- aumento del brillo de agentes de revestimiento (pinturas), especialmente de pinturas de brillo a base de dispersiones de acrilato,
  - buena compatibilidad de los polímeros altamente ramificados usados con una multiplicidad de dispersiones,
- 50 - prescindir al menos parcialmente de aditivos que elevan el contenido en VOC de las dispersiones.

De acuerdo con la invención se añade a la dispersión de polímero (PD) al menos un polímero altamente ramificado. La expresión "polímeros altamente ramificados" designa en el contexto de esta invención muy generalmente

polímeros que se caracterizan por una estructura muy ramificada y una alta funcionalidad. Para la definición general de polímeros altamente ramificados se hace referencia también a P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718, y H. Frey *et al.*, Chem. Eur. J. 2000, 6, n.º 14, 2499, (designados allí, diferenciándose de la definición seleccionada en el presente documento, como “*hyperbranched polymers*”).

- 5 A los polímeros altamente ramificados en el sentido de la invención pertenecen polímeros de estrella, dendrímeros, arbores y polímeros altamente ramificados distintos de éstos, tal como especialmente polímeros híper-ramificados.

Los polímeros de estrella son polímeros, en los que desde un centro parten tres o más cadenas. El centro puede ser a este respecto un átomo individual o un grupo de átomos.

- 10 Los dendrímeros se derivan estructuralmente de los polímeros de estrella, estando ramificadas sin embargo las cadenas individuales en cada caso por su parte en forma de estrella. Éstos se producen partiendo de moléculas pequeñas mediante una secuencia de reacciones que se repite de manera continua, dando como resultado ramificaciones cada vez más altas, en cuyos extremos se encuentran en cada caso grupos funcionales que son a su vez punto de partida para otras ramificaciones. Así crece con cada etapa de reacción el número de grupos terminales monoméricos, produciéndose al final una estructura arbórea, en el caso ideal en forma de esfera. Un rasgo característico de los dendrímeros es el número de las etapas de reacción (generaciones) realizadas para su construcción. Debido a su estructura homogénea (en el caso ideal contienen todas las ramas exactamente el mismo número de unidades monoméricas) están los dendrímeros esencialmente monodispersos, es decir éstos presentan por regla general una masa molar definida.

- 20 Los polímeros altamente ramificados homogéneos tanto molecular como estructuralmente se designan a continuación también de manera uniforme como dendrímeros.

Los “polímeros híper-ramificados” son en el contexto de esta invención polímeros altamente ramificados que son, a diferencia de los dendrímeros mencionados anteriormente, tanto molecular como también estructuralmente no homogéneos. Éstos presentan cadenas laterales y/o ramas laterales de distinta longitud y ramificación así como una distribución de masa molar (polidispersidad).

- 25 Los polímeros altamente ramificados usados de acuerdo con la invención presentan preferentemente un grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) por molécula del 10 % al 100 %, preferentemente del 10 % al 90 % y en particular del 10 % al 80 %. El grado de ramificación DB está definido a este respecto como  $DB (\%) = (T + Z) / (T + Z + L) \times 100$ , con

- 30 T número promedio de las unidades monoméricas unidas de manera terminal,  
Z número promedio de las unidades monoméricas que forman ramificaciones,  
L número promedio de las unidades monoméricas unidas de manera lineal.

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

- 35 Los polímeros híper-ramificados presentan preferentemente un grado de ramificación DB del 10 % al 95 %, preferentemente del 25 % al 90 % y en particular del 30 % al 80 %.

- 40 Para la obtención de propiedades de brillo ventajosas pueden usarse tanto los dendrímeros estructural y molecularmente homogéneos como también polímeros híper-ramificados. Los polímeros híper-ramificados pueden prepararse sin embargo por regla general más fácilmente y por consiguiente de manera más económica que los dendrímeros. Así se complica por ejemplo la preparación de los dendrímeros monodispersos debido a que en cada etapa de enlace deben introducirse grupos protectores y deben separarse de nuevo y antes del comienzo de cada nueva etapa de crecimiento son necesarias operaciones de purificación intensivas, por lo tanto los dendrímeros pueden prepararse habitualmente sólo a escala de laboratorio. Los polímeros híper-ramificados con su distribución de peso molecular pueden repercutir también ventajosamente en las propiedades de viscosidad de las dispersiones modificadas con éstos. Los polímeros híper-ramificados presentan además una estructura más flexible que los dendrímeros.

- 45 Como polímeros altamente ramificados son adecuados en principio aquellos que pueden obtenerse mediante policondensación, poliadición o mediante polimerización de compuestos etilénicamente insaturados. Se prefieren policondensados. Por policondensación se entiende a este respecto la reacción química repetida de compuestos funcionales con compuestos reactivos adecuados con disociación de compuestos de bajo peso molecular, como agua, alcohol, HCl, etc. Por poliadición se entiende a este respecto la reacción química repetida de compuestos funcionales con compuestos reactivos adecuados sin disociación de compuestos de bajo peso molecular.

- 50 Son adecuados polímeros que presentan grupos funcionales que preferentemente se seleccionan entre grupos éter, grupos éster, grupos carbonato, grupos amino, grupos amido, grupos uretano y grupos urea.

- 55 En particular pueden usarse como polímeros policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, poliureas, poliaminas, poliamidas, así como sus formas mixtas, tales como por ejemplo poli(ureauretanos), poli(eteraminas),

poli(esteraminas), poli(eteramidas), poli(esteramidas), poli(amidoaminas), poli(estercarbonatos), poli(etercarbonatos), poli(eterésteres), poli(eterestercarbonatos) etc.

5 Los polímeros híper-ramificados preferentes son aquéllos a base de éteres, aminas, ésteres, carbonatos, amidas, así como sus formas mixtas, tales como por ejemplo esteramidas, amidoaminas, estercarbonatos, etercarbonatos, eterésteres, eterestercarbonatos, ureauretanos etc.

10 En particular pueden usarse como polímeros híper-ramificados policarbonatos híper-ramificados, poli(etercarbonatos) híper-ramificados, poli(eterésteres) híper-ramificados, poli(eterestercarbonatos) híper-ramificados, poliésteres híper-ramificados, poliéteres híper-ramificados, poliuretanos híper-ramificados, poli(ureauretanos) híper-ramificados, poliureas híper-ramificadas, poliaminas híper-ramificadas, poliamidas híper-ramificadas, poli(eteraminas) híper-ramificadas, poli(eteramidas) híper-ramificadas, poli(esteramidas) híper-ramificadas y mezclas de las mismos. Una realización especial de polímeros híper-ramificados son policarbonatos híper-ramificados. Otra realización especial de polímeros híper-ramificados son polímeros híper-ramificados que contienen átomos de nitrógeno, especialmente poliuretanos, poliureas, poliaminas, poliamidas, poli(esteramidas) y poli(esteraminas).

15 Preferentemente se usa como polímero altamente ramificado un policarbonato, poli(etercarbonato), poli(estercarbonato) o poli(eterestercarbonato) híper-ramificado o una mezcla de polímeros híper-ramificados, que contiene al menos un policarbonato, poli(etercarbonato), poli(estercarbonato) o poli(eterestercarbonato) híper-ramificado.

20 Los polímeros híper-ramificados adecuados para el uso de acuerdo con la invención y los procedimientos para su preparación se han descrito en los siguientes documentos, a los que se hace referencia en su totalidad:

- policarbonatos altamente ramificados y especialmente híper-ramificados según el documento WO 2005/026234,
- poliésteres híper-ramificados según los documentos WO 01/46296, DE 101 63 163, DE 102 19 508 o DE 102 40 817,
- 25 - poliéteres híper-ramificados según los documentos WO 03/062306, WO 00/56802, DE 102 11 664 o DE 199 47 631,
- polímeros híper-ramificados que contienen átomos de nitrógeno (especialmente poliuretanos, poliureas, poliamidas, poli(esteramidas), poli(esteraminas)), tal como se describen en el documento WO 2006/087227,
- poliuretanos híper-ramificados según el documento WO 97/02304 o DE 199 04 444,
- 30 - poli(ureauretanos) híper-ramificados según el documento WO 97/02304 o DE 199 04 444,
- poliureas híper-ramificadas tal como se describen en los documentos WO 03/066702, WO 2005/044897 y WO 2005/075541,
- polímeros híper-ramificados que contienen grupos amino, especialmente poli(esteraminas) según el documento WO 2005/007726,
- poli(esteramidas) híper-ramificadas según el documento WO 99/16810 o EP 1 036 106,
- 35 - poliamidas híper-ramificadas tal como se describen en el documento WO 2006/018125,
- poli(estercarbonatos) híper-ramificados tal como se describen en el documento WO 2006/089940.

40 Se prefieren polímeros que presentan un peso molecular promediado en peso  $M_w$  en el intervalo de aproximadamente 500 a 500000, preferentemente de 750 a 200.000, en particular de 1000 a 100.000. La determinación de la masa molar puede realizarse a este respecto por cromatografía de permeación en gel con un patrón, como poli(metacrilato de metilo).

45 En el contexto de la presente invención comprende la expresión alquilo grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Los grupos alquilo de cadena corta adecuados son por ejemplo grupos alquilo  $C_1$ - $C_7$ , preferentemente grupos alquilo  $C_1$ - $C_6$  y de manera especialmente preferente grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$  de cadena lineal o ramificados. A este pertenecen en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo etc.

50 Los grupos alquilo  $C_8$ - $C_{30}$  de cadena larga adecuados son grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Preferentemente se trata a este respecto de restos alquilo predominantemente lineales, tal como existen también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes naturales o sintéticos. A esto pertenecen por ejemplo n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo etc. La expresión alquilo comprende restos alquilo no sustituidos y sustituidos.

55 Las realizaciones mencionadas anteriormente con respecto a alquilo se aplican también para las partes alquilo en arilalquilo. Los restos arilalquilo preferentes son bencilo y feniletilo.

Alquenilo  $C_8$ - $C_{32}$  representa en el contexto de la presente invención grupos alquenilo de cadena lineal y ramificados que pueden estar mono-, di- o poli-insaturados. Preferentemente se trata de alquenilo  $C_{10}$ - $C_{20}$ . La expresión alquenilo comprende restos alquenilo no sustituidos y sustituidos. Especialmente se trata a este respecto de restos

alqueno predominantemente lineales, tal como existen también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes naturales o sintéticos. A esto pertenecen en particular octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, linolilo, linolenilo, eleostearilo y oleilo (9-octadecenilo).

- 5 La expresión alqueno en el sentido de la presente invención representa grupos alcanodifilos de cadena lineal o ramificados con 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, etc.

Cicloalquilo representa preferentemente cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, tal como ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

- 10 La expresión arilo comprende en el contexto de la presente invención restos de hidrocarburo aromáticos mono- o polinucleares, que pueden estar no sustituidos o sustituidos. La expresión arilo representa preferentemente fenilo, toliilo, xililo, mesitilo, durilo, naftilo, fluorenilo, antracenoilo, fenantrenoilo o naftilo, de manera especialmente preferente representa fenilo o naftilo, pudiendo llevar estos grupos arilo en el caso de una sustitución en general 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes.

- 15 Para la síntesis de polímeros híper-ramificados adecuados para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados en particular los denominados monómeros AB<sub>x</sub>. Éstos presentan dos grupos funcionales distintos A y B, que pueden reaccionar entre sí con formación de un enlace. El grupo funcional A está contenido a este respecto sólo una vez por molécula y el grupo funcional B dos veces o múltiples veces (por ejemplo monómeros AB<sub>2</sub> o AB<sub>3</sub>). Los monómeros AB<sub>x</sub> pueden incorporarse a este respecto por un lado completamente en forma de ramificaciones en el polímero híper-ramificado, éstos pueden incorporarse como grupos terminales, o sea presentan aún x grupos B libres, y pueden incorporarse como grupos lineales con (x-1) grupos B libres. Los polímeros híper-ramificados obtenidos presentan dependiendo del grado de polimerización un número más o menos grande de grupos B, o bien de manera terminal o como grupos laterales. Pueden encontrarse particularidades más detalladas por ejemplo en Journal of Molecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555-579 (1997).

- 25 Preferentemente presentan los polímeros híper-ramificados usados de acuerdo con la invención además de los grupos que resultan en la síntesis de la estructura híper-ramificada (por ejemplo en policarbonatos híper-ramificados grupos carbonato, en poliuretanos híper-ramificados grupos uretano y/o urea o bien otros grupos que surgen de la reacción de grupos isocianato; en poliamidas híper-ramificadas grupos amido, etc.) al menos otros cuatro grupos funcionales. El número máximo de estos grupos funcionales no es crítico por regla general. Sin embargo, éste no asciende con frecuencia a más de 100. Preferentemente asciende el número de grupos funcionales a de 4 a 100, especialmente a de 5 a 80, y más especialmente de 6 a 50.

- 30 Los otros grupos funcionales terminales que presentan los polímeros híper-ramificados usados de acuerdo con la invención, se seleccionan por ejemplo independientemente entre sí entre -OC(=O)OR, -COOH, -COOR, -CONH<sub>2</sub>, -CONHR, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR o -SO<sub>3</sub>H. Los polímeros híper-ramificados terminados con grupos OH, COOH y/o ROC(=O)O han resultado especialmente ventajosos.

- 35 Policarbonatos híper-ramificados

Los policarbonatos híper-ramificados adecuados para su uso para el aumento del brillo pueden prepararse por ejemplo mediante

- 40 a) reacción al menos de un carbonato orgánico (A) de fórmula general R<sup>a</sup>OC(=O)OR<sup>b</sup> con al menos un alcohol alifático (B), que presenta al menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes R<sup>a</sup>OH o bien R<sup>b</sup>OH para dar uno o varios productos de condensación (K), seleccionándose R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> en cada caso independientemente entre sí entre restos alquilo, arilalquilo, cicloalquilo y arilo de cadena lineal o ramificados, pudiendo representar R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> también junto con el grupo -OC(=O)O- al que están unidos un carbonato cíclico,

b) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) para dar un policarbonato de alta funcionalidad, híper-ramificado,

- 45 seleccionándose la proporción de cantidad de los grupos OH con respecto a los carbonatos en la mezcla de reacción de modo que los productos de condensación (K) presenten en promedio o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato. Los restos R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> pueden presentar significados iguales o distintos. En una realización especial presentan R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> significados iguales. Preferentemente se seleccionan R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aril(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tal como se ha definido anteriormente. R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> pueden representar también conjuntamente un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. De manera especialmente preferente se seleccionan R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de cadena lineal y ramificado, tal como se ha definido anteriormente.

- 55 Los carbonatos de dialquilo o diarilo pueden prepararse por ejemplo a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes con fosgeno. Además pueden prepararse también a través de carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO<sub>x</sub>. Con respecto a los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también

“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

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

Preferentemente se usan carbonatos alifáticos, en particular aquéllos en los que los restos comprenden de 1 a 5 átomos de C, como por ejemplo carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

10 Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático (B), que presenta al menos 3 grupos OH o mezclas de dos o varios alcoholes distintos.

Ejemplos de compuestos con al menos tres grupos OH son glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), di- tri- u oligogliceroles, o azúcares, como por ejemplo glucosa, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliesteroles. A este respecto se prefieren especialmente glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como sus polieteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno de manera especialmente preferente.

20 Estos alcoholes polifuncionales pueden usarse también en mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la condición de que la funcionalidad OH promedio de todos los alcoholes usados sea conjuntamente mayor de 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, polieter- o poliesteroles difuncionales.

25 La reacción del carbonato con el alcohol o mezcla de alcoholes para dar el policarbonato híper-ramificado de funcionalidad alta usado de acuerdo con la invención se realiza con eliminación del alcohol monofuncional o fenol de la molécula de carbonato.

30 Los policarbonatos híper-ramificados de funcionalidad alta formados según el procedimiento descrito están terminados tras la reacción, o sea sin modificación posterior, con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato. Éstos se disuelven bien en distintos disolventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

35 Por un policarbonato de funcionalidad alta ha de entenderse en el contexto de esta invención un producto que, además de los grupos carbonato que forman la estructura polimérica, presenta terminal o lateralmente además al menos cuatro, preferentemente al menos ocho grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata de grupos carbonato y/o de grupos OH. El número de los grupos funcionales terminales o laterales no está limitado en principio hacia arriba, sin embargo los productos con número muy alto de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos con funcionalidad alta de la presente invención presentan en la mayoría de los casos no más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente no más de 100, en particular no más de 50 grupos funcionales terminales o laterales.

45 En la preparación de los policarbonatos de funcionalidad alta es necesario ajustar la proporción de los compuestos que contienen grupos OH con respecto al carbonato de modo que el producto de condensación más sencillo resultante (denominado a continuación producto de condensación (K)) contiene en promedio o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato. La estructura más sencilla del producto de condensación (K) de un carbonato (A) y un di- o polialcohol (B) da como resultado a este respecto la disposición  $XY_n$  o  $YX_n$ , en la que X representa un grupo carbonato, Y un grupo hidroxilo y n por regle general un número entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4, de manera especialmente preferente entre 1 y 3. El grupo reactivo que resulta a este respecto como grupo individual se denomina a continuación “grupo focal”.

50 Si, por ejemplo en la preparación del producto de condensación más sencillo (K) a partir de un carbonato y un alcohol dihidroxilado, se encuentra la proporción de reacción en 1 : 1, entonces resulta en promedio una molécula del tipo XY. En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxilado con una proporción de reacción 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo  $XY_2$ . En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrahidroxilado igualmente con la proporción de reacción 1 : 1 resulta en promedio una molécula del tipo  $XY_3$ . Además puede realizarse la preparación del producto de condensación (K) por ejemplo también a partir de un carbonato y un alcohol trivalente, encontrándose la proporción de reacción molar en 2 : 1. En este caso resulta en promedio una molécula del tipo  $X_2Y$ , siendo el grupo focal en este caso un grupo OH. Si se añaden a los componentes adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo un dicarbonato o un diol, entonces provoca esto un alargamiento de las cadenas. Resulta de nuevo en promedio una

- molécula del tipo  $XY_2$ , siendo el grupo focal un grupo carbonato. Los productos de condensación (K) sencillos reaccionan de acuerdo con la invención preferentemente de manera intermolecular con formación de productos de policondensación de funcionalidad alta, denominados a continuación productos de policondensación (P). La conversión en el producto de condensación (K) y en el producto de policondensación (P) se realiza habitualmente a una temperatura de 0 °C a 250 °C, preferentemente a de 60 °C a 160 °C en sustancia o en solución. A este respecto pueden usarse generalmente todos los disolventes que son inertes frente a los respectivos productos de partida. Preferentemente se usan disolventes orgánicos, tales como por ejemplo decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o disolvente nafta.
- En una forma de realización preferente se realiza la reacción de condensación en sustancia. El alcohol ROH monofuncional que se libera durante la reacción o el fenol puede separarse para la aceleración de la reacción de manera destilativa, eventualmente con presión reducida, del equilibrio de reacción.
- En el caso de que esté prevista la separación por destilación, es recomendable regularmente usar aquellos carbonatos que durante la reacción liberen alcoholes ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C.
- Para la aceleración de la reacción pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferentemente de sodio, potasio o calcio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, de estaño, de cinc, de titanio, de zirconio o de bismuto, además los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), tal como se describen por ejemplo en el documento DE 10138216 o en el documento DE 10147712.
- Preferentemente se usan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabicclooctano (DABCO), diazabicclononeno (DBN), diazabiccloundeceno (DBU), imidazoles, tal como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.
- La adición del catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 a 10000, preferentemente de 100 a 5000 ppm en peso con respecto a la cantidad del alcohol usado o mezcla de alcoholes usada.
- Además es posible también controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante adición del catalizador adecuado, como también mediante elección de una temperatura adecuada. Además puede ajustarse el peso molecular promedio del polímero (P) a través de la composición de los componentes de partida y a través del tiempo de permanencia.
- Los productos de condensación (K) o bien los productos de policondensación (P), que se prepararon a temperatura elevada, son estables a temperatura ambiente habitualmente a través de un espacio de tiempo más largo.
- Debido a la naturaleza de los productos de condensación (K) es posible que de la reacción de condensación puedan resultar productos de policondensación (P) con distintas estructuras, que presentan ramificaciones, sin embargo no presentan reticulaciones. Además presentan los productos de policondensación (P) en el caso ideal o bien un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o sin embargo un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. El número de grupos reactivos resulta a este respecto de la naturaleza de los productos de condensación (K) usados y del grado de policondensación. Por ejemplo puede reaccionar un producto de condensación (K) mediante triple condensación intermolecular también para dar dos productos de policondensación (P) distintos.
- Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular existen distintas posibilidades. Por ejemplo puede reducirse la temperatura hasta un intervalo, en el que se pare la reacción y el producto (K) o el producto de policondensación (P) sea estable en almacenamiento.
- En otra forma de realización, tan pronto como exista un producto de policondensación (P) con grado de policondensación deseado debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K), puede añadirse al producto (P) para la interrupción de la reacción un producto con grupos reactivos frente al grupo focal de (P). Así, en caso de un grupo carbonato como grupo focal puede añadirse por ejemplo una mono-, di- o poliamina. En caso de un grupo hidroxilo como grupo focal puede añadirse al producto (P) por ejemplo un mono-, di- o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo con grupos OH.
- La preparación de los policarbonatos de funcionalidad alta de acuerdo con la invención se realiza en la mayoría de los casos en un intervalo de presión de 0,01 kPa a 2.000 kPa, preferentemente con 0,1 kPa a 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores, que se hacen funcionar en el funcionamiento discontinuo, de manera semicontinua o de manera continua.
- Mediante el ajuste mencionado anteriormente de las condiciones de reacción y eventualmente mediante la elección del disolvente adecuado pueden procesarse los productos tras la preparación sin purificación adicional.



En otra forma de realización preferente pueden contener los policarbonatos además de los grupos funcionales obtenidos ya mediante la reacción otros grupos funcionales. La funcionalización puede realizarse a este respecto durante la construcción del peso molecular o también posteriormente, es decir tras finalizar la propia policondensación.

- 5 Si se añaden componentes, que además de grupos hidroxilo o carbonato tienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, antes o durante la construcción del peso molecular, entonces se obtiene un polímero de policarbonato con funcionalidades distribuidas de manera estadística distintas de los grupos carbonato o hidroxilo.

Los efectos de este tipo pueden conseguirse por ejemplo mediante adición de compuestos durante la policondensación, que además de grupos hidroxilo o grupos carbonato llevan otros grupos funcionales o elementos funcionales, tales como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos sulfónicos, derivados de ácidos fosfónicos, restos arilo o restos alquilo de cadena larga. Para la modificación por medio de grupos carbamato pueden usarse por ejemplo etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexil-amino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-amino-etoxi)etanol o productos de alcoxilación superiores del amoníaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroxiometil)aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isofofondiamina.

10

15

Para la modificación con grupos mercapto puede usarse por ejemplo mercaptoetanol o tioglicerol. Los grupos amino terciarios pueden generarse por ejemplo mediante incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden generarse por ejemplo mediante monocondensación de polieteroles difuncionales o de funcionalidad superior. Mediante reacción con alcanodiolos de cadena larga pueden introducirse restos alquilo de cadena larga, la reacción con alquil- o arildiisocianatos genera policarbonatos que presentan grupos alquilo, arilo y uretano.

20

Una funcionalización posterior puede obtenerse haciendo reaccionar el policarbonato híper-ramificado, de funcionalidad alta, obtenido con un reactivo de funcionalización adecuado, que puede reaccionar con los grupos OH y/o carbonato del policarbonato.

25

Los policarbonatos híper-ramificados, de funcionalidad alta que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse por ejemplo mediante adición de moléculas que contienen grupos ácido o grupos isocianato. Por ejemplo pueden obtenerse policarbonatos que contienen grupos ácido mediante reacción con compuestos que contienen grupos anhídridos.

- 30 Además, los policarbonatos de funcionalidad alta que contienen grupos hidroxilo pueden transformarse también mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en policarbonato-polieterpolioles de funcionalidad alta.

Una gran ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en su rentabilidad. Tanto la conversión en un producto de condensación (K) o producto de policondensación (P) como también la reacción de (K) o (P) para dar policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales puede realizarse en un dispositivo de reacción, lo que es ventajoso técnica y económicamente.

35

#### Poliésteres híper-ramificados

Preferentemente se usan como poliésteres híper-ramificados aquéllos del tipo  $A_2B_x$ . Se prefieren especialmente poliésteres híper-ramificados del tipo  $A_2B_3$ . Éstos presentan en comparación con poliésteres híper-ramificados del tipo  $AB_2$  una estructura menos rígida. Por tanto se prefieren menos los poliésteres híper-ramificados del tipo  $AB_2$ .

40

Los poliésteres híper-ramificados adecuados para el uso para el aumento del brillo pueden obtenerse mediante reacción al menos de un ácido dicarboxílico ( $A_2$ ) alifático, cicloalifático, aralifático o aromático o de derivados del mismo con

- a) al menos un alcohol al menos trifuncional alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $B_3$ ) o
- 45 b) con al menos un alcohol dihidroxilado alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $B_2$ ) con al menos un alcohol x-hidroxilado alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $C_x$ ), que presenta más de dos grupos OH, siendo x un número mayor de 2, preferentemente de 3 a 8, de manera especialmente preferente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3 a 4 y en particular 3,

o mediante reacción al menos de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $D_y$ ) o sus derivados, que presenta más de dos grupos ácido, siendo y un número mayor de 2, preferentemente de 3 a 8, de manera especialmente preferente de 3 a 6, de manera muy especialmente preferente de 3 a 4 y en particular 3, con

50

c) al menos un alcohol al menos difuncional alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $B_2$ ), o

d) con al menos un alcohol dihidroxilado alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $B_2$ ) con al menos un alcohol x-hidroxilado alifático, cicloalifático, aralifático o aromático ( $C_x$ ), que presenta más de dos grupos OH,

siendo x un número mayor de 2, preferentemente de 3 a 8, de manera especialmente preferente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3 a 4 y en particular 3,

e) eventualmente en presencia de otros módulos E funcionalizados y

f) opcionalmente reacción posterior con un ácido monocarboxílico F,

- 5 seleccionándose la proporción de los grupos reactivos en la mezcla de reacción de modo que se ajuste una proporción molar de grupos OH con respecto a grupos carboxilo o sus derivados de 5 : 1 a 1 : 5, preferentemente de 4 : 1 a 1 : 4, de manera especialmente preferente de 3 : 1 a 1 : 3 y de manera muy especialmente preferente de 2 : 1 a 1 : 2.

10 Por poliésteres híper-ramificados se entiende en el contexto de esta invención poliésteres no reticulados con grupos hidroxilo y carboxilo, que son tanto estructural como también molecularmente no homogéneos. No reticulado en el contexto de este documento significa que esté presente un grado de reticulación inferior al 15 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso, determinado a través de la proporción insoluble del polímero. La proporción insoluble del polímero se determinó mediante extracción durante cuatro horas con el mismo disolvente que se usa para la cromatografía de permeación en gel, o sea tetrahidrofurano o hexafluoroisopropanol, dependiendo en qué disolvente se disuelva mejor el polímero, en un aparato Soxhlet y tras secado del residuo hasta obtener un peso constante así como pesada del residuo que queda.

15 A los ácidos dicarboxílicos ( $A_2$ ) pertenecen por ejemplo ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico. Además pueden usarse también ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico. Pueden usarse también ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico o ácido fumárico.

20 Los ácidos dicarboxílicos mencionados pueden estar sustituidos también con uno o varios restos seleccionados de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ , grupos alquileo como metileno o etilideno o grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ . Como representantes ventajosos para ácidos dicarboxílicos sustituidos se mencionan: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Además pueden usarse mezclas de dos o varios de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente.

30 Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse o bien como tales o en forma de sus derivados.

Alquilo  $C_1$ - $C_4$  significa en particular metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo, etilo y n-butilo, de manera especialmente preferente metilo y etilo y de manera muy especialmente preferente metilo.

35 Es posible también usar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente es posible usar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

De manera especialmente preferente se usa ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus mono- o dialquilésteres.

40 Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) que pueden hacerse reaccionar son por ejemplo ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) así como ácido melítico y poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular.

Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) pueden usarse o bien como tales o sin embargo en forma de derivados.

45 Son derivados los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica, ésteres mono- o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o di-alquílicos  $C_1$ - $C_4$ , de manera especialmente preferente ésteres mono- o dimetilílicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos, además ésteres mono- y divinílicos así como ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con distintos componentes alquilo  $C_1$ - $C_4$ , de manera especialmente preferente ésteres metiletilílicos mixtos.

50 Es también posible usar una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o varios de sus derivados, por ejemplo una mezcla de ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico. Igualmente es posible usar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos tri- o policarboxílicos, por ejemplo una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y dianhídrido de ácido piromelítico.

Como dioles ( $B_2$ ) se usan por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentandioles, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandioles, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilenglicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , siendo  $n$  un número entero y  $n \geq 4$ , polietilénpolipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno a modo de bloque o de manera estadística, politetrametilenglicoles, preferentemente hasta un peso molar de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiol, preferentemente con un peso molar de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores. A este respecto puede sustituirse uno o también los dos grupos hidroxilo en los dioles mencionados anteriormente mediante grupos SH. Los dioles usados preferentemente son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilenglicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , siendo  $n$  un número entero y  $n \geq 4$ , polietilénpolipropilenglicoles, pudiendo ser la secuencia de las unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno a modo de bloque o de manera estadística, politetrametilenglicoles, preferentemente hasta un peso molar de hasta 5000 g/mol.

Los alcoholes dihidroxilados  $B_2$  pueden contener opcionalmente aún otras funcionalidades como por ejemplo funciones carbonilo, carboxi, alcóxicarbonilo o sulfonilo, como por ejemplo ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbútrico, así como sus ésteres alquílicos  $C_1-C_4$ , monoestearato de glicerol o monooleato de glicerol.

Los alcoholes al menos trifuncionales ( $C_x$ ) comprenden glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerol, triglicerol o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), trishidroximetilisocianurato, tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC), tris(hidroxipropil)isocianurato, inositol o azúcares, como por ejemplo glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar tales como por ejemplo sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltol, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior y óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.

A este respecto se prefieren especialmente glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, di(pentaeritritol), tris(hidroxietil)isocianurato así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

La reacción puede realizarse en presencia o ausencia de un disolvente. Como disolventes son adecuados por ejemplo hidrocarburos tales como parafinas, compuestos aromáticos, éteres y cetonas. Preferentemente se realiza la reacción de manera libre de disolventes. La reacción puede realizarse en presencia de un agente de extracción de agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados por ejemplo tamices moleculares, en particular tamiz molecular 4Å, así como  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . También puede separarse por destilación el agua o bien el alcohol formados durante la reacción y puede usarse por ejemplo un separador de agua, en el que el agua se separa con ayuda de un agente arrastrador.

Puede realizarse la reacción en ausencia de catalizadores. Preferentemente se trabaja sin embargo en presencia de al menos un catalizador. Éstos son preferentemente catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos o mezclas de varios catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos.

Como catalizadores ácidos inorgánicos en el sentido de la presente invención pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos, tales como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre de potasio, gel de sílice ácido ( $pH \leq 6$ , en particular  $\leq 5$ ) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general  $Al(OR^1)_3$  y titanatos. Los catalizadores organometálicos ácidos preferentes son por ejemplo óxidos de dialquilestaño o ésteres de dialquilestaño. Los catalizadores orgánicos ácidos preferentes son compuestos orgánicos ácidos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Pueden usarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores orgánicos ácidos.

La reacción se realiza a temperaturas de 60 °C a 250 °C.

Los poliésteres hiper-ramificados usados de acuerdo con la invención tienen un peso molecular  $M_w$  de al menos 500, preferentemente al menos 600 y de manera especialmente preferente 1000 g/mol. El límite superior del peso molecular  $M_w$  es preferentemente 500.000 g/mol, de manera especialmente preferente asciende éste a no más de 200.000 y de manera muy especialmente preferente a no más de 100.000 g/mol.

Las indicaciones con respecto a la polidispersidad así como con respecto al peso molecular promediado en número y promediado en peso  $M_n$  y  $M_w$  se refieren en este caso a mediciones cromatográficas de permeación en gel, usándose poli(metacrilato de metilo) como patrón y tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida o hexafluoroisopropanol como eluyente. El procedimiento se ha descrito en Analytiker Taschenbuch volumen 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.

La polidispersidad de los poliésteres usados de acuerdo con la invención asciende en general a de 1,2 a 50, preferentemente de 1,4 a 40, de manera especialmente preferente de 1,5 a 30 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 30.

#### Poliuretanos híper-ramificados

El término "poliuretanos" en el sentido de esta invención comprende más allá del entendimiento habitual polímeros que pueden obtenerse mediante reacción de di- o poliisocianatos con compuestos con hidrógeno activo, y que pueden estar enlazados mediante estructuras de uretano, sin embargo también por ejemplo mediante estructuras de urea, alofanato, biuret, carbodiimida, amida, uretonimina, uretdiona, isocianurato u oxazolidona.

Para la síntesis de los poliuretanos híper-ramificados usados de acuerdo con la invención pueden usarse monómeros  $AB_x$ , que presentan tanto grupos isocianato como también grupos que pueden reaccionar con grupos isocianato con formación de un enlace. Para la síntesis de los poliuretanos híper-ramificados usados de acuerdo con la invención pueden usarse también combinaciones de monómeros que forman en primer lugar módulos  $AB_x$  de manera intermedia, representando  $x$  un número natural entre 2 y 8, preferentemente 2 o 3. Tales poliuretanos híper-ramificados y procedimientos para su preparación se han descrito en el documento WO 97/02304, a lo que se hace referencia en el presente documento. Los poliuretanos híper-ramificados adecuados pueden obtenerse también mediante reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con compuestos con al menos dos grupos reactivos con isocianatos, presentando al menos uno de los asociados de reacción grupos funcionales con reactividad distinta en comparación con el otro asociado de reacción y seleccionándose las condiciones de reacción de modo que en cada etapa de reacción reaccionen entre sí en cada caso sólo determinados grupos reactivos. Tales poliuretanos híper-ramificados y procedimientos para su preparación se han descrito en el documento EP 1026185, a lo que se hace referencia en el presente documento.

En el caso de grupos reactivos con los grupos isocianato se trata preferentemente de grupos OH,  $NH_2$ , NHR o SH.

Los monómeros  $AB_x$  pueden prepararse de manera conocida. Los monómeros  $AB_x$  pueden sintetizarse por ejemplo según el procedimiento descrito en el documento WO 97/02304 con aplicación de técnicas de grupos protectores. A modo de ejemplo se explica esta técnica en la preparación de un monómero  $AB_2$  de 2,4-toluidiisocianato (TDI) y trimetilolpropano. En primer lugar se bloquea uno de los grupos isocianato del TDI de manera conocida, por ejemplo mediante reacción con una oxima. El grupo NCO libre que queda se hace reaccionar con trimetilolpropano, reaccionando sólo uno de los tres grupos OH con el grupo isocianato, mientras que dos grupos OH están bloqueados a través de acetalización. Tras separar el grupo protector se obtiene una molécula con un grupo isocianato y dos grupos OH.

De manera especialmente ventajosa pueden sintetizarse las moléculas  $AB_x$  según el procedimiento descrito en el documento DE-A 199 04 444, en el que no son necesarios grupos protectores. En este procedimiento se usan di- o poliisocianatos y se hacen reaccionar con compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato. Al menos uno de los asociados de reacción presenta a este respecto grupos con reactividad distinta en comparación con el otro asociado de reacción. Preferentemente presentan los dos asociados de reacción grupos con reactividad distinta en comparación con el otro asociado de reacción. Las condiciones de reacción se seleccionan de modo que puedan reaccionar entre sí sólo determinados grupos reactivos.

Como di- y poliisocianatos se tienen en cuenta isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos por el estado de la técnica. Los di- o poliisocianatos preferentes son 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y difenilmetanodiisocianatos oligoméricos (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil)-diisocianato, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, dodecildiisocianato, lisinalquilesterdiisocianato, representando alquilo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano o 4-isocianatometil-1,8-octametilendiisocianato.

Se prefieren especialmente di- o poliisocianatos con grupos NCO de distinta reactividad, tal como 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), triisocianatotolueno, isoforondiisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpenta-metilendiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilisocianato, 1,4-diisocianato-4-metilpentano, 2,4'-metilendis(ciclohexil)diisocianato y 4-metilciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI). Además se prefieren especialmente isocianatos (b) cuyos grupos NCO son en primer lugar igualmente reactivos, en los que puede inducirse sin embargo mediante primera adición de un alcohol o de una amina a un grupo NCO una reducción de la reactividad en el segundo grupo NCO. Ejemplos de esto son isocianatos, cuyos grupos NCO están acoplados a través de un sistema de electrones deslocalizado, por ejemplo 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenildiisocianato, tolidindiisocianato o 2,6-

toluendiisocianato.

Además pueden usarse por ejemplo oligo- o poliisocianatos que se preparan a partir de los di- o poliisocianatos mencionados o sus mezclas mediante enlace por medio de estructuras de uretano, de alofanato, de urea, de biuret, de uretdiona, de amida, de isocianurato, de carbodiimida, de uretonimina, de oxadiazintriona o de iminooxadiazindiona.

Como compuestos con al menos dos grupos reactivos con isocianatos se usan preferentemente compuestos di-, tri- o tetrafuncionales, cuyos grupos funcionales presentan frente a grupos NCO una reactividad distinta. Se prefieren compuestos con al menos un grupo hidroxilo primario y al menos un grupo hidroxilo secundario, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo mercapto, de manera especialmente preferente con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino en la molécula, en particular aminoalcoholes, aminodiolos y aminotrioles, dado que la reactividad del grupo amino frente al grupo hidroxilo es claramente más alta en la reacción con isocianato.

Ejemplos de los compuestos mencionados con al menos dos grupos reactivos con isocianatos son propilenglicol, glicerol, mercaptoetanol, etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, etanolpropanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol o tris(hidroximetil)-aminometano. Además pueden usarse también mezclas de los compuestos mencionados.

La preparación de una molécula  $AB_2$  se explica a modo de ejemplo para el caso de un diisocianato con un aminodiol. Según esto se hace reaccionar en primer lugar un mol de un diisocianato con un mol de un aminodiol a bajas temperaturas, preferentemente en el intervalo entre  $-10\text{ °C}$  y  $30\text{ °C}$ . En este intervalo de temperatura se realiza una supresión prácticamente completa de la reacción de formación de uretano y los grupos NCO más reactivos del isocianato reaccionan exclusivamente con el grupo amino del aminodiol. La molécula  $AB_x$  formada presenta un grupo NCO libre así como dos grupos OH libres y puede usarse para la síntesis de un poliuretano hiper-ramificado.

Mediante calentamiento y/o adición de catalizador puede reaccionar esta molécula  $AB_2$  de manera intermolecular para dar un poliuretano hiper-ramificado. La síntesis del poliuretano hiper-ramificado puede realizarse ventajosamente sin aislamiento previo de la molécula  $AB_x$  en otra etapa de reacción a temperatura elevada, preferentemente en el intervalo entre  $30\text{ °C}$  y  $80\text{ °C}$ . Con el uso de la molécula  $AB_2$  expuesta con dos grupos OH y un grupo NCO se produce un polímero hiper-ramificado, que presenta por molécula un grupo NCO libre así como - dependiendo del grado de polimerización - un número más o menos grande de grupos OH. La reacción puede realizarse hasta obtener altas conversiones, de manera que se obtengan estructuras de muy alto peso molecular. Sin embargo, ésta puede interrumpirse también por ejemplo mediante adición de compuestos monofuncionales adecuados o mediante adición de uno de los compuestos de partida para la preparación de la molécula  $AB_2$  al conseguir el peso molecular deseado. Dependiendo del compuesto de partida usado para la interrupción se producen o bien moléculas completamente terminadas con NCO o completamente terminadas con OH.

Como alternativa puede prepararse por ejemplo también una molécula  $AB_2$  a partir de un mol de glicerol y 2 mol de 2,4-TDI. A baja temperatura reaccionan preferentemente los grupos alcohol primarios así como el grupo isocianato en la posición 4 y se forma un aducto que presenta un grupo OH y dos grupos isocianato, y que puede hacerse reaccionar, tal como se ha expuesto, a temperaturas más altas para dar un poliuretano hiper-ramificado. Se produce en primer lugar un polímero hiper-ramificado, que presenta un grupo OH libre así como - dependiendo del grado de polimerización - uno número más o menos grande de grupos NCO.

La preparación de los poliuretanos hiper-ramificados puede realizarse en principio sin disolvente, preferentemente sin embargo en solución. Como disolventes son adecuados en principio todos los compuestos líquidos a la temperatura de reacción e inertes frente a los monómeros y polímeros.

Otros productos son accesibles mediante otras variantes de síntesis. Las moléculas  $AB_3$  pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de diisocianatos con compuestos con al menos cuatro grupos reactivos frente a isocianatos. A modo de ejemplo se menciona la reacción de 2,4-toluendiisocianato con tris(hidroximetil)aminometano.

Para la interrupción de la polimerización pueden usarse también compuestos polifuncionales que puedan reaccionar con los respectivos grupos A. De esta manera pueden enlazarse varias moléculas hiper-ramificadas pequeñas a una molécula hiper-ramificada grande.

Los poliuretanos hiper-ramificados con ramas de cadena alargada pueden obtenerse por ejemplo, usándose para la reacción de polimerización además de las moléculas  $AB_x$  adicionalmente en la proporción molar 1 : 1 un diisocianato y un compuesto, que presenta dos grupos reactivos con grupos isocianato. Estos compuestos AA o BB adicionales pueden disponer también aún de otros grupos funcionales, que sin embargo en las condiciones de reacción seleccionadas no deben ser reactivos frente a los grupos A o B. De esta manera pueden introducirse otras funcionalidades en el polímero hiper-ramificado.

Otras variantes de síntesis para poliuretanos hiper-ramificados se encuentran en los documentos DE 100 13 187 y DE 100 30 869.

- 5 Los grupos funcionales de los poliuretanos híper-ramificados obtenidos mediante la reacción de construcción pueden hidrofobizarse, hidrofiliarse o cambiarse de funcionalidad, tal como se ha descrito anteriormente. Para el cambio de funcionalidad son adecuados, debido a su reactividad, muy especialmente aquellos poliuretanos híper-ramificados que presentan grupos isocianato. Pueden cambiarse de funcionalidad también poliuretanos terminados con OH o NH<sub>2</sub> por medio de asociados de reacción adecuados.
- Los grupos preferentes que se introducen en los poliuretanos híper-ramificados, son -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub>H y sus sales.
- 10 Los grupos que disponen de átomos de H suficientemente ácidos, pueden transformarse mediante tratamiento con bases adecuadas en las correspondientes sales. De manera análoga pueden transformarse grupos básicos con ácidos adecuados en las correspondientes sales. Debido a ello pueden obtenerse poliuretanos híper-ramificados solubles en agua.
- Mediante reacción de productos terminados con NCO con alcoholes alifáticos saturados o insaturados y aminas, en particular con restos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, pueden obtenerse productos hidrofobizados.
- 15 Los productos hidrofiliados, sin embargo no iónicos pueden obtenerse mediante reacción de polímeros terminados con NCO con polieteralcoholes, tales como por ejemplo di-, tri- o tetra- o polietilenglicol.
- Los grupos ácido pueden introducirse por ejemplo mediante reacción con ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos o aminoácidos. Como ejemplos de asociados de reacción adecuados se mencionan ácido 2-hidroxiacético, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 12-hidroxi-dodecanoico, ácido 2-hidroxietanosulfónico, glicina o alanina.
- 20 Pueden generarse también poliuretanos híper-ramificados que presentan distintas funcionalidades. Esto puede realizarse por ejemplo mediante reacción con una mezcla de distintos compuestos, o también debido a que se hace reaccionar sólo una parte de los grupos funcionales originariamente existentes, por ejemplo sólo una parte de los grupos OH y/o NCO.
- 25 El cambio de funcionalidad de los poliuretanos híper-ramificados puede realizarse de manera ventajosa directamente a continuación de la reacción de polimerización, sin que el poliuretano terminado con NCO se aisle previamente. La funcionalización puede realizarse sin embargo también en una reacción separada.
- Los poliuretanos híper-ramificados usados de acuerdo con la invención presentan por regla general en promedio al menos 4 y no más de 100 grupos funcionales. Preferentemente presentan los poliuretanos híper-ramificados de 8 a 80 y de manera especialmente preferente de 8 a 50 grupos funcionales. Los poliuretanos híper-ramificados usados de manera preferente presentan un peso molecular promediado en peso M<sub>w</sub> de 1000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 5.000 a 200.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 10.000 a 100.000 g/mol.
- 30
- Poliureas híper-ramificadas**
- Las poliureas híper-ramificadas de funcionalidad alta, que se usan de acuerdo con la invención como partes constituyentes para el aumento del brillo, pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de uno o varios carbonatos con una o varias aminas con al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios, presentando al menos una amina al menos tres grupos amino primarios y/o secundarios.
- 35
- Los carbonatos adecuados son carbonatos alifáticos, aromáticos o carbonatos alifático-aromáticos mixtos, prefiriéndose carbonatos alifáticos tales como carbonatos de dialquilo con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Ejemplos son carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditilo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo. Los carbonatos usados de manera especialmente preferente son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo y carbonato de diisobutilo.
- 40
- Los carbonatos se hacen reaccionar con una o varias aminas con al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios, presentando al menos una amina al menos tres grupos amino primarios y/o secundarios. Las aminas con dos grupos amino primarios y/o secundarios producen un alargamiento de cadena dentro de las poliureas, mientras que las aminas con tres o más grupos amino primarios y/o secundarios son causales para las ramificaciones en las poliureas híper-ramificadas de funcionalidad alta obtenidas.
- 45
- Las aminas adecuadas con dos grupos amino primarios o secundarios, reactivos frente a un grupo carbonato o carbamato son por ejemplo etilendiamina, N-alquiletilendiamina, propilendiamina, 2,2-dimetil-1,3-propilendiamina, N-alquilpropilendiamina, butilendiamina, N-alquilbutilendiamina, pentandiamina, hexametilendiamina, N-alquilhexametilendiamina, heptandiamina, octandiamina, nonandiamina, decandiamina, dodecandiamina, hexadecandiamina, tolulendiamina, xililendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodiclohexilmetano, fenilendiamina, ciclohexilendiamina, bis(aminometil)ciclohexano, diaminodifenilsulfona, isoforondiamina, 2-butil-2-etil-1,5-
- 50
- 55

pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, 2-aminopropilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina, 1,4-diamino-4-metilpentano, polioxialquilenpolioles terminados con amina (las denominadas Jeffamine) o politetrametilenglicoles terminados con amina.

5 Preferentemente presentan las aminas dos grupos amino primarios, tal como por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, butilendiamina, pentandiamina, hexametilendiamina, heptandiamina, octandiamina, nonandiamina, decandiamina, dodecandiamina, hexadecandiamina, tolulendiamina, xililendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodieciclohexilmetano, fenilendiamina, ciclohexilendiamina, diaminodifenilsulfona, isoforondiamina, bis(aminometil)ciclohexano, 2-butyl-2-etil-1,5-pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-  
10 hexametilendiamina, 2-aminopropilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina, 1,4-diamino-4-metilpentano, polioxialquilenpolioles terminados con amina (las denominadas Jeffamine) o politetrametilenglicoles terminados con amina.

Se prefieren especialmente butilendiamina, pentandiamina, hexametilendiamina, tolulendiamina, xililendiamina, diaminodifenilmetano, diaminodieciclohexilmetano, fenilendiamina, ciclohexilendiamina, diaminodifenilsulfona, isoforondiamina, bis(aminometil)ciclohexano, polioxialquilenpolioles terminados con amina (las denominadas  
15 Jeffamine) o politetrametilenglicoles terminados con amina.

Las aminas adecuadas con tres o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos frente a un grupo carbonato o carbamato son por ejemplo tris(aminoetil)amina, tris(aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octametilendiamina, trisaminononano, bis(aminoetil)amina, bis(aminopropil)amina, bis(aminobutil)amina, bis(aminopentil)amina, bis(aminohexil)amina, N-(2-  
20 aminoetil)propandiamina, melamina, diaminodifenilmetanos oligoméricos, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)butandiamina, N,N,N',N'-tetra(3-aminopropil)etilendiamina, N,N,N',N'-tetra(3-aminopropil)butilendiamina, polioxialquilenpolioles terminados con amina trifuncionales o de funcionalidad superior (las denominadas Jeffamine), polietileniminas trifuncionales o de funcionalidad superior o polipropileniminas trifuncionales o de funcionalidad superior.

25 Las aminas preferentes con tres o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos son tris(aminoetil)amina, tris(aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octametilendiamina, trisaminononano, bis(aminoetil)amina, bis(aminopropil)amina, bis(aminobutil)amina, bis(aminopentil)amina, bis(aminohexil)amina, N-(2-aminoetil)propandiamina, melamina o polioxialquilenpolioles terminados con amina trifuncionales o de funcionalidad superior (las denominadas Jeffamine).

30 Se prefieren especialmente aminas con tres o más grupos amino primarios, tales como tris(aminoetil)amina, tris(aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octametilendiamina, trisaminononano o polioxialquilenpolioles terminados con amina trifuncionales o de funcionalidad superior (las denominadas Jeffamine).

Lógicamente pueden usarse también mezclas de las aminas mencionadas.

35 En general se usan tanto aminas con dos grupos amino primarios o secundarios además de aminas con tres o más grupos amino primarios o secundarios. Las mezclas de amina de este tipo pueden caracterizarse también mediante la funcionalidad amino promedio, no quedando de lado grupos amino terciarios reactivos. Así presenta por ejemplo una mezcla equimolar de una diamina y una triamina una funcionalidad promedio de 2,5. Preferentemente se hacen reaccionar aquellas mezclas de aminas, en las que la funcionalidad amino promedio asciende a de 2,1 a 10, en particular a de 2,1 a 5.  
40

La reacción del carbonato con la di- o poliamina para dar la poliurea hiper-ramificada de funcionalidad alta usada de acuerdo con la invención se realiza con eliminación del alcohol o fenol unido en el carbonato. Si una molécula de carbonato reacciona con dos grupos amino, entonces se eliminan dos moléculas de alcohol o fenol y se forma un grupo urea. Si una molécula de carbonato reacciona con sólo un grupo amino, entonces se forma un grupo carbamato con eliminación de una molécula de alcohol o fenol.  
45

La reacción del carbonato o de los carbonatos con la amina o las aminas puede realizarse en un disolvente. A este respecto pueden usarse generalmente todos los disolventes que son inertes frente a los respectivos productos de partida. Preferentemente se trabaja en disolventes orgánicos, tales como decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o disolvente nafta.

50 En una forma de realización preferente se realiza la reacción en sustancia, o sea sin disolvente inerte. El alcohol que se libera durante la reacción entre amina y carbonato o bien carbamato o el fenol que se libera pueden separarse de manera destilativa, eventualmente con presión reducida y así se separan del equilibrio de reacción. Debido a ello se acelera también la reacción.

Para la aceleración de la reacción entre amina y carbonato o bien carbamato pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son en general compuestos que catalizan la formación de carbamato o de urea, por ejemplo hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, hidrogenocarbonatos alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, aminas terciarias, compuestos de amonio, compuestos  
55

- orgánicos de aluminio, de estaño, de cinc, de titanio, de zirconio o de bismuto. Por ejemplo pueden usarse hidróxido de litio, sodio, potasio o cesio, carbonato de litio, sodio, potasio o cesio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles, tales como imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, tetrabutolato de titanio, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de zirconio o mezclas de los mismos.
- La adición del catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 a 10 000, preferentemente de 100 a 5000 ppm en peso, con respecto a la cantidad de la amina usada.
- Las poliureas hiper-ramificadas de funcionalidad alta así preparadas están terminadas tras la reacción, o sea sin modificación adicional, o bien con grupos amino o con grupos carbamato. Éstas se disuelven bien en disolventes polares, por ejemplo en agua, alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.
- Por una poliurea hiper-ramificada de funcionalidad alta en el sentido de la invención se entiende un producto que presenta grupos urea así como al menos cuatro, preferentemente al menos seis, en particular al menos ocho grupos funcionales. El número de grupos funcionales en principio no está limitado hacia arriba, sin embargo los productos con número muy alto de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, por ejemplo una alta viscosidad o una mala solubilidad. Las poliureas de funcionalidad alta usadas de acuerdo con la invención presentan por tanto en general no más de 100 grupos funcionales, preferentemente no más de 30 grupos funcionales. Por grupos funcionales ha de entenderse en este caso grupos amino primarios, secundarios o terciarios o grupos carbamato. Además, la poliurea hiper-ramificada de funcionalidad alta puede presentar otros grupos funcionales que no participan en la construcción del polímero hiper-ramificado (véase a continuación). Estos otros grupos funcionales pueden introducirse mediante di- o poliaminas, que presentan además de grupos amino primarios y secundarios aún otros grupos funcionales.
- Las poliureas usadas de acuerdo con la invención pueden contener otros grupos funcionales. La funcionalización puede realizarse a este respecto durante la reacción del carbonato con la o las aminas, o sea durante la reacción de policondensación que produce la construcción del peso molecular, o sin embargo tras finalizar la reacción de policondensación mediante funcionalización posterior de las poliureas obtenidas.
- Si antes o durante la construcción del peso molecular se añaden componentes que además de grupos amino o carbamato presentan otros grupos funcionales, entonces se obtiene una poliurea con otros grupos funcionales, es decir distintos de los grupos carbamato o amino, distribuidos de manera estadística.
- Por ejemplo, antes o durante la policondensación pueden añadirse componentes que presentan además de grupos amino o grupos carbamato grupos hidroxilo, grupos mercapto, grupos amino terciarios, grupos éter, grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfónico, restos arilo o restos alquilo de cadena larga.
- Los componentes que presentan grupos hidroxilo, que pueden añadirse para la funcionalización, comprenden por ejemplo etanolamina, N-metiletanolamina, propanolamina, isopropanolamina, butanolamina, 2-amino-1-butanol, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos de alcoxilación superiores del amoníaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxiethylpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, tris(hidroximetil)aminometano o tris(hidroxetil)aminometano.
- Los componentes que contienen grupos mercapto, que pueden añadirse para la funcionalización, comprenden por ejemplo cisteamina. Con grupos amino terciarios pueden funcionalizarse las poliureas hiper-ramificadas por ejemplo mediante uso conjunto de N-metildietilentríammina o N,N-dimetiletildiamina. Con grupos éter pueden funcionalizarse las poliureas hiper-ramificadas mediante uso conjunto de polieteroles terminados con amina (las denominadas Jeffamine). Con grupos ácido pueden funcionalizarse las poliureas hiper-ramificadas por ejemplo mediante uso conjunto de ácidos aminocarboxílicos, ácidos aminosulfónicos o ácidos aminofosfónicos. Con restos alquilo de cadena larga pueden funcionalizarse las poliureas hiper-ramificadas mediante uso conjunto de alquilaminas o alquilisocianatos con restos alquilo de cadena larga.
- Además pueden funcionalizarse las poliureas también mediante uso de cantidades bajas de monómeros que presentan grupos funcionales distintos de grupos amino o grupos carbamato. Se mencionan en este caso por ejemplo alcoholes difuncionales, trifuncionales o de funcionalidad superior, que pueden incorporarse en la poliurea a través de funciones carbonato o carbamato. Así pueden conseguirse por ejemplo propiedades hidrófobas mediante adición de alcanodíoles, alquenodíoles o alquinodíoles de cadena larga, mientras que los poli(óxido de etileno)díoles o -tríoles generan propiedades hidrófilas en la poliurea.
- Los grupos funcionales mencionados, distintos de grupos amina, carbonato o carbamato, que se introducen antes o durante la policondensación, se introducen en general en cantidades del 0,1 % al 80 % en mol, preferentemente en cantidades del 1 % al 50 % en mol, con respecto a la suma de los grupos amino, carbamato y carbonato.
- Una funcionalización posterior de poliureas hiper-ramificadas de funcionalidad alta que contienen grupos amino puede conseguirse por ejemplo mediante adición de moléculas que contienen grupos ácido, grupos isocianato, grupos cetona o grupos aldehído o de moléculas que contienen dobles enlaces activados, por ejemplo dobles



enlaces acrílicos. Por ejemplo pueden obtenerse poliureas que contienen grupos ácido mediante reacción con ácido acrílico o ácido maleico y sus derivados con eventualmente hidrólisis posterior.

5 Además, las poliureas híper-ramificadas de funcionalidad alta que contienen grupos amino pueden transformarse mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en poliurea-poliholes de funcionalidad alta.

Mediante la formación de sal con ácidos protónicos o mediante cuaternización de las funciones amino con reactivos de alquilación, tales como haluros de metilo o sulfatos de dialquilo, puede ajustarse las poliureas híper-ramificadas de funcionalidad alta de manera soluble en agua o de manera dispersable en agua.

10 Para conseguir una hidrofobización pueden hacerse reaccionar poliureas híper-ramificadas de funcionalidad alta terminadas con amina con ácidos carboxílicos saturados o insaturados de cadena larga, sus derivados reactivos frente a grupos amino o también con isocianatos alifáticos o aromáticos.

Las poliureas terminadas con grupos carbamato pueden hidrofobizarse mediante reacción con alquilaminas de cadena larga o monoalcoholes alifáticos de cadena larga.

Poliamidas híper-ramificadas

15 Las poliamidas híper-ramificadas adecuadas pueden prepararse mediante reacción de un primer monómero  $A_2$  con al menos dos grupos funcionales A con un segundo monómero  $B_3$  con al menos tres grupos funcionales B,

1) reaccionando entre sí los grupos funcionales A y B, y

2) siendo el uno de los monómeros A y B una amina y siendo el otro de los monómeros A y B un ácido carboxílico o un acrilato.

20 Las poliamidas híper-ramificadas adecuadas incluyen conjuntamente poliamidoaminas híper-ramificadas (véanse los documentos EP-A 802 215, US 2003/0069370 A1 y US 2002/0161113 A1).

25 Aunque el primer monómero  $A_2$  también puede presentar más de dos grupos funcionales A, se designa en este caso para simplificar como  $A_2$ , y aunque el segundo monómero  $B_3$  también puede presentar más de tres grupos funcionales, se designa en este caso para simplificar como  $B_3$ . Es esencial únicamente que se distingan las funcionalidades de  $A_2$  y  $B_3$ .

De acuerdo con la condición 1) reaccionan entre sí los grupos funcionales A y B. Los grupos funcionales A y B se seleccionan de manera que A no reaccione (o sólo en dimensión insignificante) con A, y B no reaccione (o sólo en dimensión insignificante) con B, sin embargo bien A con B.

30 De acuerdo con la condición 2), el uno de los monómeros A y B es una amina, y el otro de los monómeros A y B es un ácido carboxílico.

Preferentemente, el monómero  $A_2$  es un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo, y el monómero  $B_3$  es una amina con al menos tres grupos amino. Como alternativa, el monómero  $A_2$  es una amina con al menos dos grupos amino, y el monómero  $B_3$  es un ácido carboxílico con al menos tres grupos carboxilo.

35 Los ácidos carboxílicos adecuados presentan habitualmente 2 a 4, en particular 2 o 3 grupos carboxilo, y un resto alquilo, resto arilo o resto arilalquilo con 1 a 30 átomos de C.

40 Como ácidos dicarboxílicos se tienen en consideración por ejemplo: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido dodecano- $\alpha,\omega$ -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico así como ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico, pudiendo estar sustituidos los ácidos dicarboxílicos con uno o varios restos, seleccionados de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{12}$ , grupos alquileo y grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ . Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos sustituidos se mencionan: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico y ácido 3,3-dimetilglutárico.

45 También son adecuados los ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como por ejemplo ácido maleico y ácido fumárico así como ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

50 Como ácidos tricarboxílicos o bien ácidos tetracarboxílicos son adecuados por ejemplo ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido butanotricarboxílico, ácido naftalenotricarboxílico y ácido ciclohexano-1,3,5-tricarboxílico.

Además pueden usarse mezclas de dos o más de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente. los ácidos carboxílicos pueden usarse o bien como tales o en forma de derivados. Tales derivados son en particular

- los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados, y concretamente en forma monomérica o también polimérica;
- los ésteres de los ácidos carboxílicos mencionados, por ejemplo

- 5
- ésteres mono- o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o dimetílicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos, sin embargo también los ésteres mono- o dialquílicos derivados de alcoholes superiores como por ejemplo n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol,
  - ésteres mono- y divinílicos así como
  - ésteres mixtos, preferentemente éster metilético.

10 Puede usarse también una mezcla de un ácido carboxílico y uno o varios de sus derivados, o una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

De manera especialmente preferente se usa como ácido carboxílico ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácidos ciclohexanodicarboxílicos, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres mono- o dimetílicos. Se prefieren muy especialmente ácido succínico y ácido adípico.

15 Las aminas adecuadas presentan habitualmente de 2 a 6, en particular de 2 a 4 grupos amino, y un resto alquilo, resto arilo o resto arilalquilo con 1 a 30 átomos de C.

Como diaminas se tienen en consideración por ejemplo aquéllas de fórmula  $R^1-NH-R^2-NH-R^3$ , en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  significan independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo, resto arilo o resto arilalquilo con 1 a 20 átomos de C. El resto alquilo puede ser lineal o en particular para  $R^2$  también cíclico.

20 Son diaminas adecuadas por ejemplo etilendiamina, las propilendiaminas (1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano), N-metil-etilendiamina, piperazina, tetrametilendiamina (1,4-diaminobutano), N,N'-dimetiletildiamina, N-etiletildiamina, 1,5-diaminopentano, 1,3-diamino-2,2-dietilpropano, 1,3-bis(metilamino)propano, hexametildiamina (1,6-diaminohexano), 1,5-diamino-2-metilpentano, 3-(propilamino)-propilamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-piperazina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-piperazina e isoforondiamina (IPDA).

25 Como triaminas, tetraminas o bien aminas de funcionalidad superior son adecuadas por ejemplo tris(2-aminoetil)amina, tris(2-aminopropil)amina, dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), isopropilentriamina, dipropilentriamina y N,N'-bis(3-aminopropil-etilendiamina).

Son igualmente adecuadas aminobencilaminas y aminohidrazidas con 2 o más grupos amino.

Preferentemente se usan como aminas DETA o tris(2-aminoetil)amina o sus mezclas.

30 Pueden usarse también mezclas de varios ácidos carboxílicos o bien derivados de ácidos carboxílicos o mezclas de varias aminas. A este respecto puede ser igual o distinta la funcionalidad de los distintos ácidos carboxílicos o aminas.

35 En particular, cuando el monómero  $A_2$  es una diamina, como monómero  $B_3$  pueden usarse mezclas de ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos (o ácidos carboxílicos de funcionalidad superior), teniendo la mezcla  $B_3$  una funcionalidad promedio de al menos 2,1. Por ejemplo, una mezcla del 50 % en mol de ácido dicarboxílico y del 50 % en mol de ácido tricarboxílico tiene una funcionalidad promedio de 2,5.

De manera similar, cuando el monómero  $A_2$  es un ácido dicarboxílico, como monómero  $B_3$  pueden usarse mezclas de diaminas y triaminas (o aminas de funcionalidad superior), teniendo la mezcla  $B_3$  una funcionalidad promedio de al menos 2,1. Esta variante se prefiere especialmente. Por ejemplo, una mezcla del 50 % en mol de diamina y del 50 % en mol de triamina tiene una funcionalidad promedio de 2,5.

40 La reactividad de los grupos funcionales A del monómero  $A_2$  puede ser igual o distinta. Igualmente puede ser igual o distinta la reactividad de los grupos funcionales B del monómero  $B_3$ . En particular puede ser igual o distinta la reactividad de los dos grupos amino del monómero  $A_2$  o bien de los tres grupos amino del monómero  $B_3$ .

45 En una forma de realización preferente es el ácido carboxílico el monómero difuncional  $A_2$  y la amina el monómero trifuncional  $B_3$ , es decir preferentemente se usan ácidos dicarboxílicos, y triaminas o aminas de funcionalidad superior.

De manera especialmente preferente se usan como monómero  $A_2$  un ácido dicarboxílico y como monómero  $B_3$  una triamina. De manera muy especialmente preferente se usa como monómero  $A_2$  ácido adípico, y como monómero  $B_3$  dietilentriamina o tris(2-aminoetil)amina.

50 Durante o tras la polimerización de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$  para dar la poliamida hiper-ramificada pueden usarse conjuntamente monómeros C difuncionales o de funcionalidad superior, que actúan como alargadores de cadena. Debido a ello puede controlarse el punto de gelificación del polímero (momento en el que se forman partículas de gel insolubles mediante reacciones de reticulación, véase por ejemplo Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell

University Press, 1953, páginas 387-398) y puede modificarse la arquitectura de la macromolécula, o sea el enlace de las ramas de monómeros.

Según esto, en una forma de realización preferente, el procedimiento está caracterizado porque se usa conjuntamente durante o tras la reacción de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$  un monómero C que actúa como alargador de cadena.

5

Como monómero C alargador de cadena son adecuados por ejemplo las diaminas o aminas de funcionalidad superior ya mencionadas, que reaccionan con los grupos carboxilo de distintas ramas de polímero y unen así éstas. Es adecuada en particular isoforondiamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, N-metiletilendiamina, piperazina, tetrametilendiamina (1,4-diaminobutano), N,N'-dimetiletilendiamina, N-etiletilendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,3-diamino-2,2-dietilpropano, 1,3-bis(metilamino)-propano, hexametildiamina (1,6-diaminohexano), 1,5-diamino-2-metilpentano, 3-(propilamino)-propilamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-piperazina, N,N'-bis-(3-amino-propil)-piperazina y isoforondiamina (IPDA).

10

También aminoácidos de fórmula general  $H_2N-R-COOH$  son adecuados como alargadores de cadena C, siendo R un resto orgánico.

15

La cantidad de los alargadores de cadena C depende habitualmente del punto de gelificación deseado o bien de la arquitectura deseada de la macromolécula. Por regla general asciende la cantidad de los alargadores de cadena C a del 0,1 % al 50 %, preferentemente a del 0,5 % al 40 % y en particular a del 1 % al 30 % en peso, con respecto a la suma de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$  usados.

20

Para la preparación de poliamidas funcionalizadas se usan conjuntamente comonómeros monofuncionales D, pudiéndose añadir éstos antes, durante o tras la reacción de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$ . Se obtiene de esta manera un polímero químicamente modificado con las unidades de comonómero y sus grupos funcionales.

Según esto, en una forma de realización preferente, el procedimiento está caracterizado porque se usa conjuntamente antes, durante o tras la reacción de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$  un comonómero D con un grupo funcional, de manera que se produzca una poliamida modificada.

25

Tales comonómeros D son ejemplo ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados, también ácidos grasos, y sus anhídridos o bien ésteres. Son adecuados por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido isobutírico, ácido trimetilacético, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido heptanoico, ácido cáprico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido montánico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido nonanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico y ácidos monocarboxílicos insaturados tal como ácido metacrílico, así como los anhídridos y ésteres, por ejemplo éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de los ácidos monocarboxílicos mencionados.

30

Como ácidos grasos insaturados D son adecuados por ejemplo ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúxico, ácidos grasos de soja, semillas de lino, ricino y girasol.

35

Los ésteres de ácidos carboxílicos D adecuados son en particular metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Como comonómeros D se tienen en consideración también alcoholes, incluyendo alcoholes grasos, por ejemplo monolaurato de glicerol, monoestearato de glicerol, etilenglicolmonometiléter, los polietilenmonometiléteres, alcohol bencílico, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol y alcoholes grasos insaturados.

40

Los comonómeros D adecuados son además acrilatos, en particular acrilatos de alquilo tales como acrilato de n-, iso- y terc-butilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, o acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y los acrilatos de hidroxibutilo. Los acrilatos pueden introducirse en el polímero de manera especialmente sencilla mediante adición de Michael en los grupos amino de la poliamida hiper-ramificada.

45

La cantidad de los comonómeros D depende habitualmente de en qué dimensión debe modificarse el polímero. Por regla general asciende la cantidad de los comonómeros D a del 0,5 % al 40 %, preferentemente a del 1 % al 35 % en peso, con respecto a la suma de los monómeros  $A_2$  y  $B_3$  usados.

50

Dependiendo del tipo y de la cantidad de los monómeros usados y de las condiciones de reacción puede presentar la poliamida hiper-ramificada grupos carboxilo (-COOH) terminales o grupos amino (-NH, -NH<sub>2</sub>) terminales o ambos. La elección del comonómero D añadido para la funcionalización depende habitualmente del tipo y el número de grupos terminales con los que reacciona D. En el caso de que deban modificarse los grupos terminales carboxilo, se usan preferentemente de 0,5 a 2,5, preferentemente de 0,6 a 2 y de manera especialmente preferente de 0,7 a 1,5 equivalentes molares de una amina, por ejemplo de un mono- o diamina y en particular de una triamina con grupos amino primarios o secundarios, por un mol de grupos terminales carboxilo.

En el caso de que deban modificarse los grupos terminales amino, se usan preferentemente de 0,5 a 2,5, preferentemente de 0,6 a 2 y de manera especialmente preferente de 0,7 a 1,5 equivalentes molares de un ácido monocarboxílico por un mol de grupos terminales amino.

5 Tal como se ha mencionado, pueden hacerse reaccionar grupos terminales amino también con los acrilatos mencionados en una adición de Michael, para lo cual se usan preferentemente de 0,5 a 2,5, en particular de 0,6 a 2 y de manera especialmente preferente de 0,7 a 1,5 equivalentes molares de un acrilato por un mol de grupos terminales amino.

10 El número de grupos COOH libres (índice de acidez) del producto final poliamida asciende por regla general a de 0 a 400, preferentemente de 0 a 200 mg de KOH por gramo de polímero y puede determinarse por ejemplo mediante titulación según la norma DIN 53240-2.

15 La reacción de los monómeros A<sub>2</sub> con los monómeros B<sub>3</sub> se realiza por regla general a temperatura elevada, por ejemplo de 80 °C a 180 °C, en particular de 90 °C a 160 °C. Preferentemente se trabaja con gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o a vacío, en presencia o ausencia de un disolvente tal como agua, 1,4-dioxano, dimetilformamida (DMF) o dimetilacetamida (DMAC). Muy adecuadas son mezclas de disolventes por ejemplo de agua y 1,4-dioxano. Sin embargo no es necesario un disolvente; por ejemplo puede disponerse el ácido carboxílico y fundirse y añadir la amina a la masa fundida. El agua de reacción formada en el transcurso de la polimerización (policondensación) se retira por ejemplo a vacío o en caso de uso de disolventes adecuados, tal como tolueno, se separa mediante destilación azeotrópica.

20 La presión no es por regla general crítica y se encuentra en por ejemplo de 0,1 kPa a 10.000 kPa absolutos. En el caso de no usar disolventes, puede separarse trabajando a vacío, por ejemplo de 0,1 a 50 kPa, el agua de reacción de manera sencilla.

La duración de la reacción asciende habitualmente a de 5 minutos a 48 horas, preferentemente a de 30 minutos a 24 horas y de manera especialmente preferente a de 1 hora a 10 horas.

25 La reacción de ácido carboxílico y amina puede realizarse en ausencia o presencia de catalizadores. Los catalizadores adecuados son por ejemplo los catalizadores de amidación mencionados a continuación.

En el caso de usar conjuntamente los catalizadores, asciende su cantidad habitualmente a de 1 a 5000, preferentemente a de 10 a 1000 ppm en peso, con respecto a la suma de los monómeros A<sub>2</sub> y B<sub>3</sub>.

30 Durante o tras la polimerización pueden añadirse, en caso deseado, los alargadores de cadena C mencionados. Además pueden añadirse antes, durante o tras la polimerización los comonómeros D para modificar químicamente la poliamida hiper-ramificada.

35 La reacción de los comonómeros D puede catalizarse, en caso necesario, mediante catalizadores de amidación habituales. Tales catalizadores son por ejemplo fosfato de amonio, fosfito de trifenilo o dicitclohexilcarbodiimida. En particular, en caso de comonómeros D sensibles a la temperatura y en caso de metacrilatos o alcoholes grasos como comonómero D puede catalizarse la reacción también mediante enzimas, trabajándose habitualmente a de 40 °C a 90 °C, preferentemente de 50 °C a 85 °C y en particular de 55 °C a 80 °C y en presencia de un inhibidor de radicales.

40 El inhibidor y eventualmente trabajar con gas inerte impide una polimerización por radicales y además reacciones de reticulación indeseadas de grupos funcionales insaturados. Tales inhibidores son por ejemplo hidroquinona, hidroquinonamonometiléter, fenotiazina, derivados de fenol como 2-terc-butil-4-metilfenol, 6-terc-butil-2,4-dimetilfenol o compuestos de N-oxilo tales como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo (hidroxi-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO), en cantidades de 50 a 2000 ppm en peso, con respecto a la suma de los monómeros A<sub>2</sub> y B<sub>3</sub>.

45 La preparación se realiza preferentemente de manera discontinua, sin embargo puede realizarse también de manera continua, por ejemplo en recipientes agitadores, reactores tubulares, reactores de torre u otros reactores habituales que pueden estar equipados con mezcladoras estáticas o dinámicas y dispositivos habituales para el control de la presión y la temperatura así como para el trabajo con gas inerte.

50 En el caso de trabajar sin disolvente se obtiene por regla general directamente el producto final, que en caso necesario puede purificarse mediante operaciones de purificación habituales. Siempre que se usara conjuntamente un disolvente, puede separarse éste tras la reacción habitualmente de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante destilación a vacío.

El procedimiento se caracteriza por su gran sencillez. Éste posibilita la preparación de poliamidas hiper-ramificadas en una reacción simple en un solo recipiente. El aislamiento o purificación de etapas intermedias o el uso de grupos protectores para etapas intermedias no son necesarios. El procedimiento es económicamente ventajoso, dado que los monómeros son habituales en el comercio y son económicos.

Poliesteramidas híper-ramificadas

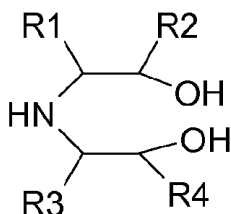
Las poliesteramidas híper-ramificadas adecuadas pueden prepararse mediante reacción de un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo con un aminoalcohol, que presenta al menos un grupo amino y al menos dos grupos hidroxilo.

- 5 El procedimiento parte de un ácido carboxílico con al menos dos grupos carboxilo (ácido dicarboxílico, ácido tricarboxílico o ácido carboxílico de funcionalidad superior) y un aminoalcohol (alcanolamina) con al menos un grupo amino y al menos dos grupos hidroxilo.

10 Los ácidos carboxílicos adecuados presentan habitualmente de 2 a 4, en particular 2 o 3 grupos carboxilo, y un resto alquilo, resto arilo o resto arilalquilo con 1 a 30 átomos de C. Como ácidos carboxílicos se tienen en consideración todos los ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos y sus derivados mencionados ya en relación con las poliamidas híper-ramificadas.

De manera especialmente preferente se usa como ácido carboxílico ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres dimetílicos. Se prefieren muy especialmente ácido succínico y ácido adípico.

- 15 Como aminoalcoholes (alcanolaminas) con al menos un grupo amino y al menos dos grupos hidroxilo son adecuados preferentemente dialcanolaminas y trialcanolaminas. Como dialcanolaminas se tienen en consideración por ejemplo aquéllas de fórmula 1

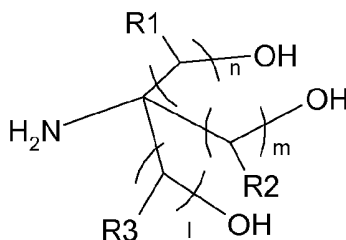


(1)

20 en la que R1, R2, R3 y R4 significan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, cicloalquilo C<sub>3-12</sub> o arilo C<sub>6-14</sub> (incluyendo arilalquilo).

Las dialcanolaminas adecuadas son por ejemplo dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol, dibutanolamina, diisobutanolamina, bis(2-hidroxi-1-butil)amina, bis(2-hidroxi-1-propil)amina y dicitclohexanolamina.

Como trialcanolaminas son adecuadas aquéllas de fórmula 2,



(2)

25 en la que R1, R2 y R3 tienen el significado indicado en la fórmula 1 y l, m y n son independientemente entre sí números enteros de 1 a 12. Por ejemplo es adecuado tris(hidroximetil)aminometano.

Preferentemente se usan como aminoalcohol dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA).

- 30 En un procedimiento preferente se usa como ácido carboxílico un ácido dicarboxílico y como aminoalcohol un alcohol con un grupo amino y dos grupos hidroxilo.

Con el procedimiento pueden prepararse también poliesteramidas funcionalizadas. Para ello se usan conjuntamente comonómeros C, pudiéndose añadir éstos antes, durante o tras la reacción de ácido carboxílico, aminoalcohol y eventualmente monómero M. Se obtiene de esta manera un polímero químicamente modificado con las unidades de

comonomero y sus grupos funcionales.

- Según esto, en una forma de realización preferente, el procedimiento está caracterizado porque se usa conjuntamente un comonomero C antes, durante o tras la reacción de ácido carboxílico, aminoalcohol y eventualmente monómero M, de manera que se produce una poliesteramida modificada. El comonomero puede contener uno, dos o más grupos funcionales.
- Los comonomeros C adecuados son los ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados mencionados ya en relación con las poliamidas hiper-ramificadas, también ácidos grasos, sus anhídridos y ésteres, alcoholes, acrilatos así como los alcoholes monofuncionales o de funcionalidad superior mencionados ya (también dioles, polioles), aminas (también diaminas, triaminas) y aminoalcoholes (alcanolaminas).
- La cantidad de los comonomeros C depende habitualmente de en qué medida debe modificarse el polímero. Por regla general asciende la cantidad de los comonomeros C a del 0,5 % al 40 %, preferentemente a del 1 % al 35 % en peso, con respecto a la suma de los monómeros usados ácido carboxílico y aminoalcohol.
- El número de grupos OH libres (índice de hidroxilo) del producto final poliesteramida asciende por regla general a de 10 a 500, preferentemente de 20 a 450 mg de KOH por gramo de polímero y puede determinarse por ejemplo mediante titulación según la norma DIN 53240-2.
- El número de grupos COOH libres (índice de acidez) del producto final poliesteramida asciende por regla general a de 0 a 400, preferentemente de 0 a 200 mg de KOH por gramo de polímero y puede determinarse igualmente mediante titulación según la norma DIN 53240-2.
- La reacción del ácido carboxílico con el aminoalcohol se realiza por regla general a temperatura elevada, por ejemplo de 80 °C a 250 °C, en particular de 90 °C a 220 °C y de manera especialmente preferente de 95 °C a 180 °C. Siempre que se haga reaccionar el polímero con el fin de la modificación con comonomeros C y se use para ello catalizadores (véase a continuación), puede adaptarse la temperatura de la reacción al respectivo catalizador y se trabaja por regla general a de 90 °C a 200 °C, preferentemente de 100 °C a 190 °C y en particular de 110 °C a 180 °C.
- Preferentemente se trabaja con gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o a vacío, en presencia o ausencia de un disolvente tal como 1,4-dioxano, dimetilformamida (DMF) o dimetilacetamida (DMAc). Sin embargo no es necesario un disolvente; por ejemplo puede mezclarse el ácido carboxílico con el aminoalcohol y - eventualmente en presencia de un catalizador - puede hacerse reaccionar a temperatura elevada. El agua de reacción formada en el transcurso de la polimerización (policondensación) se retira por ejemplo a vacío o en el caso de uso de disolventes adecuados tal como tolueno se separa mediante destilación azeotrópica.
- El final de la reacción de ácido carboxílico y aminoalcohol puede distinguirse con frecuencia en que la viscosidad de la mezcla de reacción comienza a aumentar de repente rápidamente. Con el aumento de la viscosidad incipiente puede detenerse la reacción, por ejemplo mediante enfriamiento. Tras esto puede determinarse en una muestra de la mezcla el número de grupos carboxilo en el (pre)polímero, por ejemplo mediante titulación del índice de acidez según la norma DIN 53402-2, y a continuación pueden añadirse eventualmente el monómero M y/o comonomero C y pueden hacerse reaccionar.
- La presión no es por regla general crítica y se encuentra en por ejemplo 0,1 kPa a 10.000 kPa absolutos. En el caso de no usar disolventes, puede separarse trabajando a vacío, por ejemplo de 0,1 a 50 kPa absolutos, el agua de reacción de manera sencilla. La duración de la reacción asciende habitualmente a de 5 minutos a 48 horas, preferentemente a de 30 minutos a 24 horas y de manera especialmente preferente de 1 hora a 10 horas.
- Tal como se ha mencionado, puede añadirse antes, durante o tras la polimerización los comonomeros C mencionados para modificar químicamente la poliesteramida hiper-ramificada.
- En el procedimiento puede usarse conjuntamente un catalizador que cataliza la reacción del ácido carboxílico con el aminoalcohol (esterificación).
- Como catalizadores son adecuados catalizadores ácidos, preferentemente inorgánicos, catalizadores organometálicos o enzimas.
- Como catalizadores inorgánicos ácidos pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre de potasio, gel de sílice ácido ( $\text{pH} \leq 6$ , en particular  $\leq 5$ ) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general  $\text{Al}(\text{OR})_3$  y titanatos de fórmula general  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  como catalizadores inorgánicos ácidos. Los catalizadores organometálicos ácidos preferentes se seleccionan por ejemplo de óxidos de dialquilestaño  $\text{R}_2\text{SnO}$ , definiéndose R tal como anteriormente. Un representante especialmente preferente para catalizadores organometálicos ácidos es óxido de di-n-butilestaño, que puede obtenerse comercialmente como el denominado oxo-estaño. Es adecuado por ejemplo Fascat® 4201, un óxido de di-n-butilestaño de la empresa Atofina.

- Los catalizadores orgánicos ácidos preferentes son compuestos orgánicos ácidos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos tal como por ejemplo ácido para-toluenosulfónico. Pueden usarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con por ejemplo el 2 % en mol de divinilbenceno.
- En el caso de que se use un catalizador, asciende su cantidad habitualmente a de 1 a 5000 y preferentemente de 10 a 1000 ppm en peso, con respecto a la suma de ácido carboxílico y aminoalcohol.
- Especialmente, la reacción de los comonómeros C puede catalizarse también mediante los catalizadores de amidación ya mencionados, trabajándose habitualmente a de 40 °C a 90 °C, preferentemente de 50 °C a 85 °C y en particular de 55 °C a 80 °C y en presencia de un inhibidor de radicales.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse preferentemente de manera discontinua, sin embargo también de manera continua, por ejemplo en recipientes agitadores, reactores tubulares, reactores de torre u otros reactores habituales, que pueden estar equipados con mezcladoras estáticas o dinámicas y dispositivos habituales para el control de la presión y la temperatura así como para el trabajo con gas inerte.
- En el caso de trabajar sin disolvente se obtiene por regla general directamente el producto final, que en caso necesario puede purificarse mediante operaciones de purificación habituales. Siempre que se usara conjuntamente un disolvente, puede separarse éste tras la reacción habitualmente de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante destilación a vacío.
- Los polímeros hiper-ramificados descritos anteriormente pueden someterse adicionalmente a una reacción análoga a polímero. Por consiguiente se logra adaptar sus propiedades posiblemente aún mejor al uso en distintas dispersiones. Para la reacción análoga a polímero pueden someterse los grupos funcionales existentes originariamente en el polímero (por ejemplo grupos A o B) a una reacción, de modo que los polímeros resultantes presenten al menos una nueva funcionalidad.
- La reacción análoga a polímero de los polímeros hiper-ramificados puede realizarse durante la preparación de los polímeros, inmediatamente a continuación de la reacción de polimerización o en una etapa de reacción separada.
- Si antes o durante la construcción del polímero se añaden componentes que además de grupos A y B presentan otros grupos funcionales, entonces se obtiene un polímero hiper-ramificado, en el que estos otros grupos funcionales estén distribuidos esencialmente de manera estadística.
- Los compuestos usados para el cambio de funcionalidad pueden contener por un lado el grupo funcional deseado, que va a introducirse nuevamente así como un segundo grupo, que puede reaccionar con los grupos B del polímero hiper-ramificado usado como material de partida con formación de un enlace. Un ejemplo de esto es la reacción de un grupo isocianato con un ácido hidroxicarboxílico o un ácido aminocarboxílico con formación de una funcionalidad ácido o la reacción de un grupo OH con anhídrido de ácido acrílico con formación de un doble enlace acrílico reactivo.
- Ejemplos de grupos funcionales adecuados que pueden introducirse por medio de asociados de reacción adecuados, comprenden en particular grupos ácidos o básicos que presentan átomos de H así como sus derivados, tales como -OC(O)OR, -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R, -NHCOOR, -NHCONH<sub>2</sub>, -NHCONHR, etc. Eventualmente pueden transformarse grupos funcionales ionizables también con ayuda de ácidos o bases adecuados en las correspondientes sales. Además pueden someterse los grupos amino primarios, secundarios o terciarios también a una cuaternización, por ejemplo con haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo. De esta manera pueden obtenerse por ejemplo polímeros hiper-ramificados solubles en agua o dispersables en agua.
- En el caso de los restos R de los grupos en cuestión se trata preferentemente de restos alquilo de cadena larga o ramificados, no sustituidos o sustituidos. Por ejemplo se trata de restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o de restos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>. Los grupo funcionales adecuados son por ejemplo alquilo -CN o -OR<sup>a</sup>, con R<sup>a</sup> = H o alquilo.
- Para el uso de los polímeros hiper-ramificados en dispersiones puede ser ventajoso cuando las partes de la molécula hidrófilas e hidrófobas se encuentran en una determinada relación una con respecto a otra. Una hidrofobización de un polímero hiper-ramificado puede realizarse por ejemplo debido a que se usan compuestos hidrófobos monofuncionales, con los que se modifican grupos reactivos existentes antes, durante o tras la polimerización. Así pueden hidrofobizarse los polímeros de acuerdo con la invención por ejemplo mediante reacción con aminas, alcoholes, ácidos carboxílicos, epóxidos o isocianatos monofuncionales, saturados o insaturados alifáticos o aromáticos.
- Además pueden introducirse de manera polimerizada por ejemplo también monómeros difuncionales o de funcionalidad superior, que presentan grupos hidrófobos durante la construcción del peso molecular. Para ello pueden usarse por ejemplo alcoholes difuncionales o de funcionalidad superior, aminas difuncionales o de funcionalidad superior, isocianatos difuncionales o de funcionalidad superior, ácidos carboxílicos difuncionales o de

funcionalidad superior, epóxidos difuncionales o de funcionalidad superior, que llevan con respecto a los grupos reactivos adicionalmente restos aromáticos o restos alcanos, alquenos o alquinos de cadena larga.

Ejemplos de monómeros de este tipo son alcoholes, tales como monoestearato de glicerol, monooleato de glicerol, hexanodiol, octanodiol, decanodiol, dodecanodiol, octadecanodiol, alcoholes grasos diméricos, aminas, tales como hexametilendiamina, octanodiamina, dodecanodiamina, isocianatos, tales como di- y poliisocianatos aromáticos o alifáticos, por ejemplo difenilmetanodisocianato y sus especies oligoméricas superiores, toluilendiisocianato, naftilendiisocianato, xililendiisocianato, hexametilendiisocianato, trímeros de hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato, bis(diisocianato-ciclohexil)-metano o bis(isocianatometil)ciclohexano, ácidos, tales como ácido adípico, ácido octanodioico, ácido dodecanodioico, ácido octadecanodioico o ácidos grasos diméricos.

- 5 Además pueden hidrofiliarse los polímeros híper-ramificados usados de acuerdo con la invención. Para ello pueden transformarse por ejemplo polímeros híper-ramificados que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios o secundarios mediante reacción con óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, en polímero-polióles de funcionalidad alta. Preferentemente se usa para la alcoxilación óxido de etileno. Como opción adicional pueden usarse sin embargo también óxido de alquileo-alcoholes u óxido de alquileo-aminas difuncionales o de funcionalidad superior como componentes de construcción en la preparación de los polímeros híper-ramificados.

Pueden generarse también polímeros híper-ramificados que presentan distintas funcionalidades. Esto puede realizarse por ejemplo mediante reacción con una mezcla de distintos compuestos para el cambio de funcionalidad, o también debido a que se hacen reaccionar sólo una parte de los grupos funcionales existentes originariamente.

- 20 Además pueden generarse compuestos funcionales de manera mixta debido a que se usan monómeros del tipo ABC o AB<sub>2</sub>C para la polimerización, representando C un grupo funcional, que en las condiciones de reacción seleccionadas no es reactivo con A o B.

#### Dispersión de polímero PD)

Para la preparación de la dispersión de polímero PD se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado (M).

- 25 En el caso del monómero (M) se trata de monómeros  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados, por lo que se entiende en el contexto de la invención monómeros con un doble enlace terminal. El monómero (M) se selecciona preferentemente de ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,  
30 ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, viniléteres, monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos.

- 40 Los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> adecuados son (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, etacrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

- 50 Como compuestos aromáticos de vinilo se prefieren estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno y de manera especialmente preferente estireno.

Los ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> adecuados son por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico del ácido versático y mezclas de los mismos.

- 55 Los nitrilos etilénicamente insaturados adecuados son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

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



Los ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados o sus derivados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacriló, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido acónito, ácido fumárico, los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente de 4 a 6 átomos de C, por ejemplo éster monometílico del ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los ácidos estirenosulfónicos y derivados de los mismos adecuados son ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metal alcalinotérreo o alcalino de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio. Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros que contienen fósforo son por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Son adecuados además los mono- y diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente los monoésteres. Son adecuados además diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico que están esterificados de manera sencilla con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente de manera sencilla con un alcohol distinto de esto, por ejemplo un alcohol. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados para estos ésteres son los mencionados a continuación como monómeros separados, en particular (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Los correspondientes monómeros de éster de dihidrogenofosfato comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tales como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. Son adecuados también los ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tales como  $H_2C=C(H,CH_3)COO(CH_2CH_2O)_n,P(OH)_2$  y  $H_2C=C(H,CH_3)COO(CH_2CH_2O)_n,P(=O)(OH)_2$ , en los que n representa de 1 a 50. Además son adecuados crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros que contienen grupos fósforo adecuados se han descrito en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, a los que se hace referencia en el presente documento.

Los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodioses  $C_2-C_{30}$  adecuados son por ejemplo acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo etc.

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

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

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

Los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes adecuados son (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo.

Las amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, adecuadas son N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, N-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida etc.

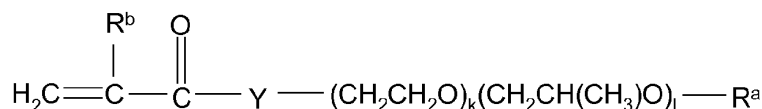
Los monómeros M) adecuados son además N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición de ácido y productos de cuaternización. Alquilo representa a este respecto preferentemente alquilo  $C_1-C_{24}$ . Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, tales como por ejemplo los cloruros y

bromuros.

Los monómeros M) adecuados son además heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, tales como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo, tales como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de los mismos.

- 5 Las monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> adecuadas y los hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados adecuados son por ejemplo etileno, propileno, isobutileno, isopreno, butadieno, etc.

Los polieter(met)acrilatos adecuados son compuestos de fórmula general (A)



(A)

en la que

- 10 el orden de las unidades de óxido de alquileno es discrecional,  
 k y l independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 100, ascendiendo la suma de k y l al menos a 3,  
 R<sup>a</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> o aril(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 R<sup>b</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

- 15 Y representa O o NR<sup>c</sup>, en el que R<sup>c</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.

Preferentemente, k representa un número entero de 1 a 100, de manera especialmente preferente 3 a 50, en particular de 4 a 25. Preferentemente, l representa un número entero de 0 a 100, de manera especialmente preferente de 3 a 50, en particular de 4 a 25.

La suma de k y l asciende preferentemente a de 3 a 200, en particular de 4 a 100.

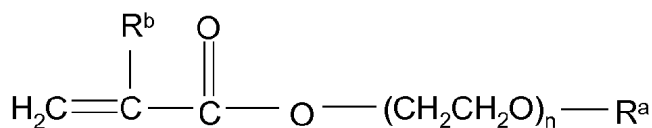
- 20 Preferentemente, R<sup>a</sup> en la fórmula (A) representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo.  
 Preferentemente, R<sup>b</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butil, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa hidrógeno, metilo o etilo. De manera especialmente preferente R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo.

- 25 Preferentemente, Y en la fórmula (A) representa O o NH, especialmente representa O.

Los polieter(met)acrilatos adecuados son por ejemplo los productos de policondensación de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados mencionados anteriormente y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácido con polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden prepararse fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epiclorhidrina con una molécula de iniciador, tal como agua o un alcohol de cadena corta R<sup>a</sup>-OH. Los óxidos de alquileno pueden usarse individualmente, de manera alterna sucesivamente o como mezcla. Los polieteracrilatos pueden usarse solos o en mezclas para la preparación de los polímeros en emulsión usados de acuerdo con la invención.

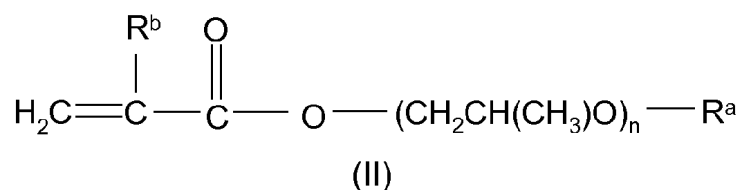
- 30

La dispersión de polímero PD) contiene preferentemente al menos un polieter(met)-acrilato introducido de manera polimerizada, que se selecciona entre compuestos de fórmulas generales I o II o mezclas de los mismos



(I)

- 35



en las que

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

R<sup>a</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,

5 R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo.

Los polieter(met)acrilatos adecuados pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo en forma de distintos productos de la designación Bisomer ® de Laporte Performance Chemicals, R.U. A esto pertenece por ejemplo Bisomer ® MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipolietilenglicol.

10 Los monómeros que presentan grupos urea adecuados son por ejemplo N-vinil- o N-alilurea o derivados de la imidazolidin-2-ona. A esto pertenecen N-vinil- y N-alilimidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acriloxietil)imidazolidin-2-ona (= 2-ureido(met)acrilato), N-[2-((met)acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona etc.

15 Los monómeros que presentan grupos urea preferentes son N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. Se prefiere especialmente N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

Los monómeros M) mencionados anteriormente pueden usarse individualmente, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómero.

20 Preferentemente se usan para la polimerización en emulsión al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso, en particular al menos el 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), al menos de un monómero M1) que se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno y mezclas de los mismos (monómeros principales). Preferentemente se usan los monómeros M1) en una cantidad de hasta el 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 99,5 % en peso, en particular hasta el 99 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), para la polimerización en emulsión.

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

35 De manera adicional a al menos un monómero principal M1) puede usarse en la polimerización en emulsión por radicales para la preparación de PD) al menos otro monómero M2), que generalmente se encuentra en medida subordinada (monómeros secundarios). Preferentemente se usan para la polimerización en emulsión hasta el 60 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 40 % en peso, en particular hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), al menos de un monómero M2) que se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y semiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-(met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Preferentemente se usan los monómeros M2), en tanto que estén presentes, en una cantidad de al menos el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,05 % en peso, en particular al menos el 0,1 % en peso, especialmente al menos el 0,5 % en peso, más especialmente al menos el 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), para la polimerización en emulsión.

45 De manera especialmente preferente se usan para la polimerización en emulsión del 0,1 % hasta el 60 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 40 % en peso, en particular del 1 % al 20 % en peso al menos de un monómero M2). Los monómeros M2) comprenden en una primera realización al menos un monómero que lleva grupos ácido, que se selecciona preferentemente entre ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, sus anhídridos y semiésteres, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y mezclas de los mismos. La proporción de monómeros que llevan grupos ácido M2) (en caso de que existan) asciende preferentemente a del 0,05 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M). Los monómeros M2)

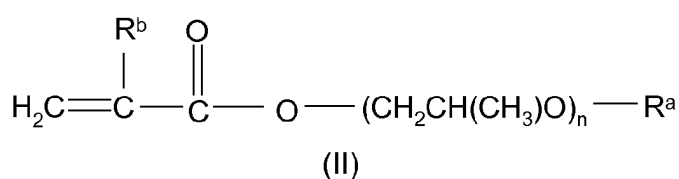
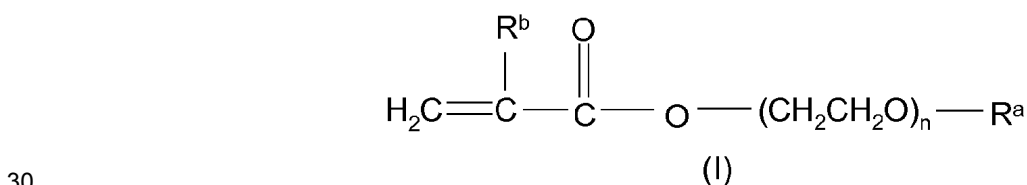
comprenden en una segunda realización al menos un monómero neutro monoetilénicamente insaturado, que se selecciona preferentemente entre amidas de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, ésteres hidroxi-alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados y mezclas de los mismos. La proporción de monómeros neutros M2) (en caso de que existan) asciende preferentemente a del 0,01 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M). En una tercera realización comprenden los monómeros M2) una mezcla de al menos un monómero que lleva grupos ácido y al menos un monómero neutro monoetilénicamente insaturado. La suma de estos monómeros M2) asciende preferentemente a del 0,1 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 15 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M). Los monómeros M2) se seleccionan especialmente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, amida del ácido acrílico, amida del ácido metacrílico, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-etilacrilamida, 2-hidroxi-etilmetacrilamida, y mezclas de los mismos.

Las combinaciones especialmente adecuadas de monómeros principales M1) para el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo:

- 15 acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo;  
 acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, estireno;  
 acrilato de n-butilo, estireno;  
 acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo;  
 acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, estireno.

20 Las combinaciones de monómeros principales M1) especialmente adecuadas mencionadas anteriormente pueden combinarse con monómeros M2) especialmente adecuados que se seleccionan preferentemente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida y mezclas de los mismos.

En una realización especial se usa en la polimerización en emulsión por radicales para la preparación de PD) adicionalmente a M1) y, en caso de que exista, M2) al menos un polieter(met)acrilato. Éste se usa preferentemente en una cantidad de hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M). De manera especialmente preferente se usa para la polimerización en emulsión del 0,1 % hasta el 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 15 % en peso al menos de un polieter(met)acrilato. Los polieter(met)acrilatos adecuados son los mencionados anteriormente. Preferentemente, el polieter(met)acrilato se selecciona entre compuestos de fórmulas generales I o II o mezclas de los mismos



en las que

- n representa un número entero de 3 a 15, preferentemente de 4 a 12,  
 R<sup>a</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>,  
 35 R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo.

En una realización especial se usa en la polimerización en emulsión por radicales para la preparación de PD) adicionalmente a M1) y, en caso de que exista, M2) y/o polieter-(met)acrilatos al menos un monómero que presenta grupos urea. Éste se usa preferentemente en una cantidad hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso con respecto al peso total de los monómeros M). De manera especialmente preferente se usa para la polimerización en emulsión del 0,1 % hasta el 20 % en peso, en particular del 1 % al 15 % en peso al menos de un monómero que presenta grupos urea. Los monómeros que presentan grupos urea adecuados son los mencionados anteriormente. En la preparación de las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención puede usarse de manera adicional a los monómeros M) mencionados anteriormente al menos un agente reticulador. Los monómeros que tienen una función reticulante son compuestos con al menos dos dobles enlaces que pueden polimerizarse, etilénicamente insaturados, no conjugados en la molécula. Una reticulación puede realizarse también por ejemplo mediante activación fotoquímica. Para ello puede usarse para la preparación de PD) adicionalmente al menos un

monómero con grupos fotoactivables. También pueden añadirse por separado fotoiniciadores. Una reticulación puede realizarse también por ejemplo mediante grupos funcionales, que pueden contraer una reacción de reticulación química con grupos funcionales complementarios a esto. A este respecto pueden estar unidos los grupos complementarios ambos en el polímero en emulsión. Para la reticulación puede usarse un agente reticulador que sea capaz de poder contraer una reacción de reticulación química con grupos funcionales del polímero en emulsión.

Los agentes reticuladores adecuados son por ejemplo ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, aliléteres o viniléteres de al menos alcoholes dihidroxilados. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de base pueden estar a este respecto eterificados o esterificados total o parcialmente; sin embargo los agentes reticuladores contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de los alcoholes que sirven de base son alcoholes dihidroxilados tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-eno-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, monoéster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10.000. Aparte de los homopolímeros del óxido de etileno o bien óxido de propileno pueden usarse también copolímeros de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes que sirven como base con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa. Lógicamente pueden usarse los alcoholes polihidroxilados también tras la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los correspondientes etoxilatos o bien propoxilatos. Los alcoholes polihidroxilados pueden transformarse también en primer lugar mediante reacción con epíclorhidrina en los correspondientes glicidiléteres.

Otros agentes reticuladores adecuados son los ésteres vinílicos o los ésteres de alcoholes monohidroxilados, insaturados con ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitlopentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. Sin embargo pueden esterificarse también los alcoholes monohidroxilados, insaturados con ácidos carboxílicos polivalentes, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros agentes reticuladores adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihidroxilados descritos anteriormente, por ejemplo del ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

Son adecuados como agentes reticuladores además hidrocarburos de cadena lineal o ramificados, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de al menos dos dobles enlaces, que en caso de los hidrocarburos alifáticos no deben ser conjugados, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20.000.

Como agentes reticuladores son además adecuados las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de al menos aminas divalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Igualmente son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o al menos ácidos carboxílicos divalentes, tal como se han descrito anteriormente.

Además son adecuadas como agentes reticuladores trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.

Son adecuados también compuestos de N-vinilo de derivados de urea, amidas al menos divalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros agentes reticuladores adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Lógicamente pueden usarse también mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Preferentemente se usan agentes reticuladores solubles en agua.

Además pertenecen a los monómeros reticuladores también aquéllos que además de un doble enlace etilénicamente insaturado presentan un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo cetona o un grupo oxirano, que pueden reaccionar con un agente reticulador añadido. Preferentemente, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos cetona o aldehído. Los grupos cetona o aldehído están unidos en el polímero

preferentemente mediante copolimerización de compuestos copolimerizables, etilénicamente insaturados con grupos cetona o aldehído. Los compuestos de este tipo adecuados son acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, formilestireno, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con uno o dos grupos cetona o aldehído, o bien un grupo aldehído y un grupo cetona en el resto alquilo, comprendiendo el resto alquilo preferentemente en total de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo (met)acriloxialquilpropanales, tal como se han descrito en el documento DE-A-2722097. Además son adecuadas también N-oxoalquil(met)acrilamidas tal como se conocen por ejemplo por el documento US-A-4226007, el documento DE-A-2061213 o DE-A-2207209. Se prefieren especialmente (met)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y en particular diacetonaacrilamida. En el caso de los agentes reticuladores se trata preferentemente de un compuesto con al menos dos grupos funcionales, en particular de dos a cinco grupos funcionales, que pueden contraer una reacción de reticulación con los grupos funcionales del polímero, especialmente los grupos cetona o aldehído. A esto pertenecen por ejemplo grupos hidrazida, hidroxilamina u oximaéter o amino como grupos funcionales para la reticulación de los grupos cetona o aldehído. Los compuestos adecuados con grupos hidrazida son por ejemplo hidrazidas de ácidos policarboxílicos con un peso molar de hasta 500 g/mol. Los compuestos de hidrazida especialmente preferentes son dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos con preferentemente de 2 a 10 átomos de C. A esto pertenecen por ejemplo dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico y/o dihidrazida de ácido isoftálico. Son de interés especial: dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. Los compuestos adecuados con grupos hidroxilamina u oximaéter se han mencionado por ejemplo en el documento WO 93/25588.

También mediante una correspondiente adición de aditivos a la dispersión de polímero acuosa (PD) puede generarse adicionalmente una reticulación superficial. A esto pertenece por ejemplo la adición de un fotoiniciador o secado. Como fotoiniciadores se tienen en cuenta aquéllos que se excitan mediante la luz solar, por ejemplo benzofenona o derivados de benzofenona. Para el secado son adecuados los compuestos metálicos recomendados para resinas alquídicas acuosas, por ejemplo a base de Co o Mn (resumen en U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, página 183 y siguientes).

El componente reticulador se usa preferentemente en una cantidad del 0,0005 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,001 % al 2,5 % en peso, en particular del 0,01 % al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización (incluyendo el reticulador).

En una realización especial se usan para la polimerización en emulsión al menos el 98 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 99 % en peso, en particular al menos el 99,5 % en peso, especialmente el 100 % en peso, compuestos monoetilénicamente insaturados, con respecto al peso total de los compuestos capacitados para la polimerización.

Una forma de realización especial son dispersiones de polímero (PD) que no contienen agentes reticuladores introducidos de manera polimerizada.

La polimerización por radicales de la mezcla de monómeros (M) puede realizarse en presencia al menos de un agente regulador. Los reguladores se usan preferentemente en una cantidad de uso del 0,0005 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,001 % al 2,5 % en peso y en particular del 0,01 % al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización.

Como agentes reguladores (agentes reguladores de la polimerización) se designan generalmente compuestos con altas constantes de transferencia. Los agentes reguladores aceleran las reacciones de transferencia de cadena y producen con ello una disminución del grado de polimerización de los polímeros resultantes, sin influir en la velocidad de la reacción bruta. En los agentes reguladores puede diferenciarse entre agentes reguladores mono-, bi- o polifuncionales, dependiendo del número de los grupos funcionales en la molécula que pueden conducir a una o varias reacciones de transferencia de cadena. Los agentes reguladores adecuados se describen en detalle por ejemplo por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª edición, John Wiley & Sons, New York, 1989, pág. II/81 - II/141.

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

Además pueden usarse también como agente regulador: ácido fórmico, sus sales o ésteres, tales como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio, y fosfato de hidroxilamonio.

Otros agentes reguladores adecuados son compuestos de halógeno, por ejemplo haluros de alquilo tales como tetraclorometano, cloroformo, bromotriclorometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuestos de bencilo tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

Otros agentes reguladores adecuados son compuestos de alilo, tal como por ejemplo alcohol alílico, aliléteres funcionalizados, tales como etoxilatos de alilo, alquilaliléter o glicerinoaliléter.

Preferentemente se usan como agentes reguladores compuestos que contienen azufre en forma unida.

Los compuestos de este tipo son por ejemplo hidrogenosulfitos, disulfitos y ditionitos inorgánicos o sulfuros, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas orgánicos. A este pertenecen sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-t-butilo, dimetilsulfóxido, sulfuro de dialquilo, disulfuro de dialquilo y/o sulfuro de diarilo.

Son adecuados como agentes reguladores de la polimerización además tioles (compuestos que contienen azufre en forma de grupos SH, designados también como mercaptanos). Se prefieren como agentes reguladores mercaptanos, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos mono-, bi- y polifuncionales. Ejemplos de estos compuestos son tioglicolatos de alilo, tioglicolato de alilo, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerol, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos tales como n-butilmercaptano, n-hexilmercaptano o n-dodecilmercaptano.

Ejemplos de agentes reguladores bifuncionales, que contienen dos átomos de azufre en forma unida, son tioles bifuncionales tales como por ejemplo ácido dimercaptopropanosulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, bis-tioglicolatos de etilenglicol y bis-tioglicolato de butanodiol. Ejemplos de agentes reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma unida. Ejemplos de esto son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Todos los agentes reguladores mencionados pueden usarse individualmente o en combinación entre sí. Una forma de realización especial se refiere a dispersiones de polímero PD que se preparan mediante polimerización en emulsión por radicales sin adición de un agente regulador.

Para la preparación de los polímeros pueden polimerizarse los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.

Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden usarse los compuestos peroxo y azoicos habituales para ello, por ejemplo peroxidisulfatos alcalinos o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de succinilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoílo), peróxido de didecanoílo, peróxido de dioctanoílo, peróxido de dilauroílo, perisobutirato de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, hidroperóxido de terc-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano) o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son adecuados también mezclas de estos iniciadores.

Como iniciadores pueden usarse también sistemas de iniciador de reducción/oxidación (= Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox están constituidos por al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánicos y un agente oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tales como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse con uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Los sistemas de iniciador Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sal de Na de ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a todos los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

La preparación de la dispersión de polímero PD) se realiza habitualmente en presencia al menos de un compuesto tensioactivo. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Los emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Como emulsionantes son adecuados tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Preferentemente se usan como sustancias tensioactivas emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos se encuentran habitualmente por debajo de los de coloides protectores. En particular ha dado buen resultado usar exclusivamente emulsionantes aniónicos o una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos un

emulsionante no iónico.

Los emulsionantes no iónicos adecuados son emulsionantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de OE: 3 a 100, resto alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>) así como homopolímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Éstos pueden distribuir estadísticamente las unidades de óxido de alquileo o pueden contenerlas en forma de bloques de manera polimerizada. Son muy adecuados por ejemplo los copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno. Preferentemente se usan etoxilatos de alcanoles de cadena larga (resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, grado de etoxilación promedio de 5 a 100) y entre éstos de manera especialmente preferente aquéllos con un resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> lineal y un grado de etoxilación promedio de 10 a 50 así como monoalkilfenoles etoxilados.

Los emulsionantes aniónicos adecuados son por ejemplo sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 2 a 50, resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y alkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), de ácidos alkilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de ácidos alkilarylsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 192-208). Como emulsionantes aniónicos adecuados igualmente bis(ácido fenilsulfónico)éter o sus sales alcalinas o de amonio, que llevan en uno o los dos anillos aromáticos un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>. Estos compuestos se conocen en general, por ejemplo por el documento US 4.269.749, y pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

Los emulsionantes catiónicos adecuados son preferentemente haluros de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de N-alkil(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)piridinas, -morfolinas o -imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

La cantidad de emulsionante asciende en general a aproximadamente el 0,01 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros que van a polimerizarse.

A las dispersiones de polímero PD) pueden añadirse adicionalmente coadyuvantes y aditivos habituales. A esto pertenecen por ejemplo sustancias que ajustan el valor de pH, agentes de reducción y agentes blanqueadores, tales como por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico (por ejemplo Rongalit® C de BASF Aktiengesellschaft), agentes formadores de complejo, desodorantes, sustancias de sabor, sustancias de olor y modificadores de la viscosidad, tales como alcoholes, por ejemplo glicerol, metanol, etanol, terc-butanol, glicol etc. Estos coadyuvantes y aditivos pueden añadirse a las dispersiones de polímero en el recipiente, a una de las alimentaciones o tras finalizar la polimerización.

La polimerización se realiza en general a temperaturas en un intervalo de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 20 °C a 100 °C, de manera especialmente preferente de 30 °C a 95 °C. La polimerización se realiza preferentemente a presión normal, sin embargo es posible también una polimerización con presión elevada, por ejemplo a la presión inherente de los componentes usados para la polimerización. En una realización adecuada se realiza la polimerización en presencia al menos de un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno o argón.

El medio de polimerización puede estar compuesto tanto sólo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con ésta, tal como metanol. Preferentemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como proceso discontinuo como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo modos de conducción gradual o por gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación, en el que se dispone una parte de la mezcla de reacción de polimerización o también una simiente de polímero, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se alimenta el resto de la mezcla de reacción de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, de manera continua, gradualmente o con superposición de un gradiente de concentración con mantenimiento de la polimerización de las zonas de polimerización.

Por el término "polímero de siembra" entiende el experto un polímero finamente dividido en forma de una dispersión de polímero acuosa. El tamaño de partícula promedio en peso de polímeros de siembra (promedio en peso, valor d<sub>50</sub>) se encuentra habitualmente por debajo de 200 nm, con frecuencia en el intervalo de 10 a 150 nm. Las composiciones monoméricas de los polímeros de siembra son por regla general de importancia subordinada. Son adecuados tanto polímeros de siembra, que están constituidos predominantemente por monómeros aromáticos de vinilo y en particular por estireno (la denominada simiente de estireno), como también polímeros de siembra que están constituidos predominantemente por acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y/o metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo por una mezcla de acrilato de butilo y metacrilato de metilo. Además de estos monómeros principales, que constituyen normalmente al menos el 80 % en peso y en particular al menos el 90 % en peso del polímero de siembra, pueden contener de manera polimerizada los polímeros de siembra también monómeros distintos de éstos, en particular aquéllos con una solubilidad en agua elevada, por ejemplo monómeros con al menos una función ácido y/o monómeros neutros con elevada solubilidad en agua. La proporción de este tipo de monómeros no supera por regla general el 20 % en peso y en particular el 10 % en peso y se encuentra, siempre que estén presentes,



normalmente en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que constituyen el polímero de siembra. El modo en el que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización lo conoce el experto medio. Éste puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también puede usarse de manera continua o gradualmente conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En particular esto depende, de manera en sí conocida por el experto medio, tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como también de la temperatura de la polimerización. Preferentemente se dispone una parte y se alimenta el resto conforme al consumo a la zona de polimerización.

Las dispersiones producidas en la polimerización pueden someterse a continuación del proceso de polimerización a un tratamiento posterior físico o químico. Tales procedimientos son, por ejemplo, los procedimientos conocidos para la reducción de monómeros residuales, tal como por ejemplo el tratamiento posterior mediante adición de iniciadores de polimerización o mezclas de varios iniciadores de polimerización a temperaturas adecuadas, un tratamiento posterior de la solución de polímero por medio de vapor de agua o vapor de amoníaco, o destilación estabilizadora con gas inerte o tratamiento de la mezcla de reacción con reactivos oxidantes o reductores, procedimientos de adsorción tal como la adsorción de impureza en medios seleccionados, tal como por ejemplo carbón activo o una ultrafiltración.

La dispersión de polímero acuosa (PD) presenta habitualmente un contenido en sólidos del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 40 % al 65 % en peso, con respecto a la dispersión de polímero incluyendo polímero altamente ramificado añadido. El contenido en sólidos asciende en una realización especial a al menos el 50 % en peso, más especialmente a al menos el 55 % en peso, aún más especialmente a al menos el 58 % en peso. Son posibles contenidos en sólido de al menos el 60 % en peso o también al menos el 65 % en peso, con respecto a la dispersión de polímero acuosa incluyendo polímero altamente ramificado añadido.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  del polímero en emulsión contenido en la dispersión de polímero es preferentemente inferior a 50 °C, de manera especialmente preferente inferior a 40 °C, en particular inferior a 30 °C.

La dispersión de polímero acuosa (PD) obtenida puede usarse como tal o mezclada con otros polímeros, por regla general formadores de película como composición de aglutinante en agentes de revestimiento acuosos, tales como mezclas de pintura o de laca.

Otro objeto de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa que contiene al menos una dispersión (PD), tal como se ha definido anteriormente, que contiene un polímero altamente ramificado como adición. A este respecto pueden añadirse los polímeros altamente ramificados al agente de revestimiento también en forma de un aditivo.

De manera adicional a la dispersión de polímero (PD) puede presentar la composición de aglutinante del agente de revestimiento al menos otro polímero formador de película. A esto pertenecen por ejemplo resinas alquídicas. Las resinas alquídicas adecuadas son por ejemplo resinas alquídicas solubles en agua, que presentan preferentemente un peso molecular promediado en peso de 5000 a 40.000. Son adecuadas además resinas alquídicas con un peso molecular promediado en peso de más de 40.000, especialmente de más de 100.000. Por una resina alquídica se entiende un poliéster que está esterificado con un aceite secante, un ácido graso o similar (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005). Las resinas alquídicas solubles en agua adecuadas son resinas alquídicas con índice de acidez suficientemente alto, preferentemente en el intervalo de 30-65 mg de KOH/g. Éstas pueden encontrarse eventualmente de manera parcial o completamente neutralizadas. El peso molecular promediado en peso asciende preferentemente a de 8000 a 35.000 y de manera especialmente preferente a de 10.000 a 35.000.

El uso de tales otros polímeros formadores de película, especialmente resinas alquídicas, que elevan el contenido en VOC de los agentes de revestimiento, no es preferente. Se prefiere por tanto un agente de revestimiento, que presenta al menos una dispersión (PD) y al menos un polímero altamente ramificado, sin embargo no presenta ningún polímero formador de película distinto del polímero en emulsión contenido en la dispersión de polímero.

Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención se usan preferentemente en pinturas acuosas. Estas pinturas se encuentran por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (laca transparente) o de un sistema pigmentado. La proporción de los pigmentos puede describirse mediante la concentración en volumen de pigmentos (PVK). La PVK describe la proporción del volumen de pigmentos ( $V_P$ ) y cargas ( $V_F$ ) con respecto al volumen total, que está constituido por los volúmenes de aglutinante ( $V_B$ ), pigmentos y cargas de una película de revestimiento secada en porcentaje:  $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ . Las pinturas pueden clasificarse por medio de la PVK por ejemplo tal como sigue:

pintura interior de alto relleno, lavable, blanca/mate	aprox. 85
pintura interior, estable a la abrasión, blanca/mate	aprox. 80
pintura semibrillante, satinada	aprox. 35
pintura semibrillante, de brillo sedoso	aprox. 25
pintura de brillo intenso	aprox. 15-25
pintura para fachadas exteriores, blanca	aprox. 45-55

(continuación)

laca transparente

0

Otro objeto de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

- al menos una dispersión PD), tal como se ha definido anteriormente, que contiene un polímero altamente ramificado como aditivo,
- 5 - eventualmente al menos una carga inorgánica y/o al menos un pigmento inorgánico,
- eventualmente al menos un coadyuvante habitual y
- agua.

Se prefiere un agente de revestimiento que contiene:

- 10 - del 10 % al 60 % en peso, con respecto al contenido en sólidos al menos de una dispersión PD), tal como se ha definido anteriormente,
- del 10 % al 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
- del 0,1 % al 20 % en peso de coadyuvantes habituales, y
- agua hasta el 100 % en peso.

15 La proporción de PD) en el agente de revestimiento anterior se refiere a sólido, es decir el polímero en emulsión y polímero(s) altamente ramificado(s), sin agua.

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención en forma de una composición acuosa se usan preferentemente como pinturas. Una forma de realización son pinturas en forma de una laca transparente. Otra forma de realización son pinturas en forma de una pintura de dispersión. Los agentes de revestimiento pigmentados de acuerdo con la invención se encuentran preferentemente en forma de una pintura de brillo sedoso acuosa o una pintura de brillo intenso.

20 A continuación se explica la composición de una pintura de dispersión habitual. Las pinturas de dispersión contienen por regla general del 30 % al 75 % en peso y preferentemente del 40 % al 65 % en peso de partes constituyentes no volátiles. Por esto ha de entenderse todas las partes constituyentes de la preparación, que no sean agua, al menos sin embargo la cantidad total de aglutinante, carga, pigmento, disolventes poco volátiles (punto de ebullición por encima de 220 °C), por ejemplo plastificantes, y coadyuvantes poliméricos. De esto corresponden aproximadamente

- a) del 3 % al 90 % en peso, en particular del 10 % al 60 % en peso, a la dispersión de polímero PD finamente dividida,
- b) del 0 % al 85 % en peso, preferentemente del 5 % al 60 % en peso, en particular del 10 % al 50 % en peso, a al menos un pigmento inorgánico,
- 30 c) del 0 % al 85 % en peso, en particular del 5 % al 60 % en peso, a cargas inorgánicas y
- d) del 0,1 % al 40 % en peso, en particular del 0,5 % al 20 % en peso, a coadyuvantes habituales.

De manera especialmente preferente son adecuadas las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención para la preparación de pinturas de dispersión de brillo intenso. Éstas están caracterizadas por regla general por una concentración en volumen de pigmentos PVK en el intervalo del 12 % al 30 %. Sin embargo también para pinturas de fachadas con una PVK en el intervalo de 30 a 65 o pinturas de interior con una PVK en el intervalo de 65 a 80 son especialmente adecuadas las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención. Por la concentración en volumen de pigmentos PVK se entiende en este caso los cocientes multiplicados por 100 del volumen total de pigmentos más cargas dividido entre el volumen total de pigmentos, cargas y polímeros aglutinantes; véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 15, pág. 667.

40 Como pigmento se designan en el contexto de esta invención en resumen todos los pigmentos y cargas, por ejemplo pigmentos de color, pigmentos blancos y cargas inorgánicas. A esto pertenecen pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferentemente en la forma rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro manganeso, negro antimonio, violeta manganeso, azul de París o verde de París. Además de los pigmentos inorgánicos pueden contener las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón de Cassel, rojo toluidina, rojo para, amarillo arilado, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, como las dispersiones Rhopaque®.

Las cargas adecuadas son por ejemplo aluminosilicatos, tal como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio etc. En agentes de pintura se prefieren cargas finamente divididas naturalmente. Las cargas pueden usarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica han dado buen resultado especialmente mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de

calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los agentes de pintura brillantes presentan por regla general sólo bajas cantidades de cargas muy finamente divididas o no contienen cargas.

5 Las cargas finamente divididas pueden usarse también para el aumento del poder de cubrición y/o para el ahorro de pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cubrición del tono de color y de la profundidad de color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

La proporción de los pigmentos puede describirse, tal como se ha descrito anteriormente, por la concentración en volumen de pigmentos (PVK). Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención en forma de lacas de brillo intenso tienen por ejemplo una PVK en el intervalo del 12 % al 35 %, preferentemente del 15 % al 30 %.

10 El agente de revestimiento de acuerdo con la invención (agentes de pintura acuosos) puede contener además de la dispersión de polímero (PD), al menos un polímero altamente ramificado como aditivo, eventualmente polímeros formadores de película adicionales y pigmento, otros coadyuvantes.

15 A los coadyuvantes habituales pertenecen, además de los emulsionantes usados en la polimerización, agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, de potasio o de amonio, sales de metal alcalino y de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido maleico, polifosfonatos, como sal de sodio de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico así como sales de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

Otros coadyuvantes adecuados son agentes de nivelación, agentes desespumantes, biocidas y espesantes. Los espesantes adecuados son por ejemplo espesantes asociativos, como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente a menos del 0,6 % en peso de espesante, con respecto al contenido en sólidos del agente de pintura.

20 La preparación de los agentes de pintura de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida mediante mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales para ello. Ha dado buen resultado preparar, a partir de los pigmentos, agua y eventualmente los coadyuvantes una pasta o dispersión acuosa, y a continuación mezclar sólo el aglutinante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

25 Los agentes de pintura de acuerdo con la invención contienen por regla general del 30 % al 75 % en peso y preferentemente del 40 % al 65 % en peso de partes constituyentes no volátiles. Por esto ha de entenderse todas las partes constituyentes de la preparación, que no sean agua, al menos sin embargo la cantidad total de aglutinante, pigmento y coadyuvante, con respecto al contenido en sólidos del agente de pintura. En el caso de las partes constituyentes volátiles se trata predominantemente de agua.

30 Los agentes de pintura adecuados son agentes de pintura de brillo intenso. La determinación del brillo del agente de pintura puede realizarse según la norma DIN 67530. Según esto se aplica el agente de pintura con 240 µm de anchura sobre una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. La probeta se coloca en un reflectómetro calibrado y con ángulo de incidencia definido se determina hasta qué punto se ha reflejado o se ha dispersado la luz reflejada. El valor del reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto más alto sea el valor, más alto es el brillo).

El brillo de lacas de brillo alto es preferentemente mayor de 60 a 20 ° y mayor de 80 a 60 °. El valor del reflectómetro se determina a 23 °C y se indica sin dimensiones dependiendo del ángulo de incidencia, por ejemplo de 40 a 20 °.

El agente de pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo mediante pintado, pulverización, inmersión, aplicación por rodillos, racleado, etc.

40 Se usa preferentemente como agente de pintura de construcción, es decir para el revestimiento de edificios o partes de edificios. A este respecto puede tratarse de bases minerales como enfoscado, placas de yeso o cartón yeso, mampostería o hormigón, de madera, materiales derivados de la madera, metal o papel, por ejemplo papel pintado o plástico, por ejemplo PVC.

45 Preferentemente se usa el agente de pintura para partes interiores de edificios, por ejemplo paredes interiores, puertas interiores, revestimientos de madera, barandillas, muebles, etc.

50 Los agentes de pintura de acuerdo con la invención se caracterizan por manipulación sencilla, buenas propiedades de procesamiento y alta capacidad de cubrición. Los agentes de pintura tienen bajo contenido en sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo, en particular también en pinturas alquídicas, buena resistencia al apelmazamiento, una buena capacidad de pintado y muestran durante la aplicación una buena distribución. El aparato de trabajo usado puede limpiarse fácilmente con agua.

La invención se explica en más detalle por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

**Ejemplos:**

## I. Síntesis de los polímeros altamente ramificados

## HBP 1: policarbonato híper-ramificado

5 En un matraz de 4 l, que estaba dotado de agitador, tubo de entrada de gas, termómetro interno y refrigerador a reflujo, se dispusieron 1417,6 g de carbonato de dietilo, 2400,0 g de un triol, que se obtuvo mediante propoxilación de trimetilolpropano con en promedio 1,5 unidades de óxido de propileno, y 0,4 g de carbonato de potasio y con presión normal con gasificación ligera con nitrógeno se calentó hasta aprox. 130 °C. En el transcurso de la policondensación, mediante el etanol formado como producto de condensación se redujo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 4 h hasta aprox. 105 °C. Después de mantenerse constante la temperatura de ebullición, se substituyó el refrigerador a reflujo por un dispositivo de destilación, que estaba constituido por una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerador descendente y un recipiente, y se separó por destilación el etanol de manera continua. Después de que se hubieran separado 770 g de destilado se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se añadieron para la neutralización del carbonato de potasio 0,5 g de ácido fosfórico al 85 %.

10 La mezcla se agitó aún durante 1 h a 100 °C. A continuación se separó por destilación durante aprox. 0,5 h a 140 °C con nitrógeno, separándose aún restos existentes de componentes volátiles. Después se enfrió el producto y se analizó. El índice de OH se encontraba en 421 mg de KOH/g, los pesos moleculares determinados por medio de CPG (eluyente = DMAC, calibración = PMMA) ascendían a  $M_n = 980$  g/mol y  $M_w = 1450$  g/mol.

## HBP 2: policarbonato híper-ramificado

20 En un matraz de 4 l, que estaba dotado de agitador, tubo de entrada de gas, termómetro interno y refrigerador a reflujo, se dispusieron 591 g de carbonato de dietilo, 3350 g de un triol, que se obtuvo mediante etoxilación de trimetilolpropano con en promedio 12 unidades de óxido de etileno, y 0,5 g de hidróxido de potasio y con presión normal con gasificación ligera con nitrógeno se calentó hasta aprox. 140 °C. En el transcurso de la policondensación, mediante el etanol formado como producto de condensación se redujo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 4 h hasta aprox. 110 °C. Después de mantenerse constante la temperatura de ebullición, se substituyó el refrigerador a reflujo por un dispositivo de destilación, que estaba constituido por una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerador descendente y un recipiente, y se separó por destilación el etanol de manera continua. Después de que se hubieran separado 405 g de destilado, se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se añadieron para la neutralización del hidróxido de potasio 0,5 g de ácido fosfórico al 85 %.

25 La mezcla se agitó aún durante 1 h a 100 °C. A continuación se separó por destilación durante aprox. 0,5 h a 140 °C con nitrógeno, separándose aún restos existentes de componentes volátiles. Después se enfrió el producto y se analizó. El índice de OH se encontraba en 151 mg de KOH/g, los pesos moleculares determinados por medio de CPG (eluyente = DMAC, calibración = PMMA) ascendían a  $M_n = 2750$  g/mol y  $M_w = 5700$  g/mol.

## HBP 3: policarbonato híper-ramificado

35 En un matraz de 4 l, que estaba dotado de agitador, tubo de entrada de gas, termómetro interno y refrigerador a reflujo, se dispusieron 1182 g de carbonato de dietilo, 2750 g de un triol, que se obtuvo mediante etoxilación de trimetilolpropano con en promedio 3 unidades de óxido de etileno, y 0,4 g de carbonato de potasio y con presión normal con gasificación ligera con nitrógeno se calentó hasta 140 °C. En el transcurso de la policondensación, mediante el etanol formado como producto de condensación se redujo la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 4 h hasta aprox. 110 °C. Después de mantenerse constante la temperatura de ebullición, se substituyó el refrigerador a reflujo por un dispositivo de destilación, que estaba constituido por una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerador descendente y un recipiente, y se separó por destilación el etanol de manera continua. Después de que se hubieran separado 828 g de destilado, se enfrió la mezcla de reacción hasta 100 °C y se añadieron para la neutralización del carbonato de potasio 0,5 g de ácido fosfórico al 85 %.

40 La mezcla se agitó aún durante 1 h a 100 °C. A continuación se separó por destilación durante aprox. 0,5 h a 140 °C con nitrógeno, separándose aún restos existentes de componentes volátiles. Después se enfrió el producto y se analizó. El índice de OH se encontraba en 274 mg de KOH/g, los pesos moleculares determinados por medio de CPG (eluyente = DMAC, calibración = PMMA) ascendían a  $M_n = 2170$  g/mol y  $M_w = 5400$  g/mol.

## II. Preparación de dispersiones de polímero

**Ejemplo 1: preparación de la dispersión 1**

50 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivo de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron:

Muestra:

55 528,0 g de agua  
46,7 g de una dispersión de simiente de poliestireno con un contenido en sólidos del 33 % y un tamaño de partícula promedio de 30 nm  
3,67 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio

Después se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió con mantenimiento de esta temperatura el 5 % en peso de alimentación 2 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 en 180 min y de manera paralela a esto la cantidad restante de alimentación 2 en 195 min.

Alimentación 1:

- 5 543,2 g de agua
- 125,4 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio
- 458,0 g de acrilato de n-butilo
- 399,6 g de metacrilato de metilo
- 165,1 g de estireno
- 10 22,78 g de ácido metacrílico
- 21,45 g de ureidometacrilato (N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona)
- 33,0 g de Bisomer MPEG 350 MA (monometacrilato de metoxipolietilenglicol de la empresa Laporte Performance Chemicals UK)

Alimentación 2:

- 15 83,6 g de agua
- 4,4 g de peroxodisulfato de sodio

Tras finalizar la alimentación 1 se añadieron 22 g de agua; tras finalizar la alimentación 2 se polimerizó posteriormente durante 30 min y se neutralizó con 7,47 g de amoníaco (solución acuosa al 25 %). Después se añadieron 13,2 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 5 %) y se dosificó una solución de 0,557 g de ácido ascórbico en 4,96 g de agua en 60 min. Después se dejó enfriar la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 2,48 kg de una dispersión al 46 %.

Los polímeros hiper-ramificados HBP 1 y HBP 2 se añadieron mediante mezclado a la dispersión 1 como sustancia pura en cantidades tal como se indican en las tablas 3 y 4.

**Ejemplo 2: preparación de la dispersión 2**

25 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivo de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron:

Muestra:

- 584,0 g de agua
- 30 56,9 g de una dispersión de simiente de poliestireno con un contenido en sólidos del 33 % y un tamaño de partícula promedio de 30 nm
- 4,47 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio

Después se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió con mantenimiento de esta temperatura el 5 % en peso de alimentación 2 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 en 180 min y de manera paralela a esto la cantidad restante de alimentación 2 en 195 min.

35 Alimentación 1:

- 595,6 g de agua
- 153,0 g de una solución acuosa al 15 % de laurilsulfato de sodio
- 576,3 g de acrilato de n-butilo
- 40 529,6 g de metacrilato de metilo
- 207,6 g de estireno
- 28,59 g de ácido metacrílico

Alimentación 2:

- 16,1 g de una solución acuosa al 5 % de peroxodisulfato de sodio

45 Tras finalizar la alimentación 1 se añadieron 27 g de agua; tras finalizar la alimentación 2 se polimerizó posteriormente durante 30 min y se neutralizó con 9,13 g de amoníaco (solución acuosa al 25 %). Después se añadieron 16,11 g de peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 5 %) y se dosificaron 6,71 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico en 60 min. Después se dejó enfriar la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 2,85 kg de una dispersión al 48 %.

50 El polímero hiper-ramificado HBP 3 se añadió mediante mezclado a la dispersión 2 como sustancia pura en cantidades tal como se indican en la tabla 5.

### III. Ejemplos técnicos de aplicación

#### 1. Preparación de lacas acuosas

Los componentes individuales (certificado del fabricante véase la tabla 1) se dosificaron en la cantidad (partes en peso) y orden tal como se indica en la tabla 2, con agitación con un agitador de discos dentados. Tras la adición del pigmento de dióxido de titanio se elevó el número de revoluciones hasta 2000 rpm y se dispersó hasta que la pasta de pigmento era lisa, es decir estaba libre de grumos. Entonces se dejó enfriar, en caso necesario, hasta temperatura ambiente y se añadieron los componentes restantes con número de revoluciones reducido. El aglutinante de la formulación indicada en la tabla 2 para un agente de revestimiento acuoso no contenía ningún polímero altamente ramificado o hiper-ramificado. Para los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención con polímeros hiper-ramificados se eleva la correspondiente proporción en peso de aglutinante, para compensar se reduce de manera correspondiente la proporción de agua.

Tabla 1

Función	Nombre	Fabricante
Agente de dispersión	Disperbyk® 190 (copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos de pigmento activo)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Agente desespumante	Byk® 020 (polisiloxano)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex® 902W (copolímero de poli(éter-siloxano) que contiene ácido silícico)	Tego Chemie, Essen
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Espesante	DSX 2000 y DSX 1514 (espesante asociativo a base de poliuretano)	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

Tabla 2: formulación de los agentes de revestimiento acuosos

Componente	Nombre	Cantidad [g]
agua		10,72
agente desespumante	Byk® 020	0,96
agente dispersante	Disperbyk® 190	4,7
agente espesante	DSX 2000/1514 (1:0.3)	2,46
pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	47,16
pasta		66
agua		7,7
disolvente	propilenglicol	4,36
agente desespumante	Tego Airex® 902W	0,04
aglutinante		121,9
total		200,0

#### 2. Prueba de las lacas acuosas (agente de revestimiento)

La determinación del brillo del agente de pintura se realiza según la norma DIN EN ISO 2813: el agente de pintura se aplica con 240 µm de ancho sobre una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. La probeta se coloca en un reflectómetro calibrado del tipo *haze-gloss* (empresa Byk-Gardner, Geretsried) y el valor del reflectómetro se lee en ángulo de incidencia de 20 y 60 ° así como la neblina (velo). El valor del reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto más alto sea el valor, más alto es el brillo).

Tabla 3: adición de polímero híper-ramificado HBP 1 a dispersión de acrilato 1:

	Dispersión de acrilato 1 mezclada con cantidades distintas de HBP 1			
Proporción*	0 %	1 %	2,5 %	5 %
brillo (60 °)	77,5	78,8	84	89,4
brillo (20 °)	52,2	60,7	66,9	78,2
neblina	187	129	105	25,5
*porcentaje en peso con respecto al contenido en sólidos de la dispersión				

Tabla 4: adición de polímero híper-ramificado HBP 2 a dispersión de acrilato 1:

	Dispersión de acrilato 1 mezclada con cantidades distintas de HBP 2			
Proporción*	0 %	1 %	2,5 %	5 %
brillo (60 °)	77,5	80,5	84,4	85,1
brillo (20 °)	52,2	59,7	66,3	71,9
neblina	187	126	99,3	34,2
*porcentaje en peso con respecto al contenido en sólidos de la dispersión				

5 Con proporción creciente de polímero híper-ramificado aumenta el brillo y disminuye el velo (neblina).

Tabla 5: adición de polímero híper-ramificado HBP 3 a dispersión de acrilato 2

	Dispersión de acrilato 2 mezclada con HBP 3	
Proporción* en % en peso con respecto al contenido en sólidos de la dispersión	0 %	5 %
brillo (20 °)	41	67
brillo (60 °)	79	88
neblina	113	70

## REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros altamente ramificados, en el que al menos se usa un polímero híper-ramificado, que presenta un grado de ramificación DB del 10 % al 95 %, como aditivo para agentes de revestimiento acuosos que contienen una dispersión de polímero acuosa PD) para el aumento del brillo de los revestimientos preparados a partir de esto.
- 5 2. Uso de una dispersión de polímero acuosa PD), que contiene como aditivo un polímero altamente ramificado, en el que al menos se usa un polímero híper-ramificado que presenta un grado de ramificación DB del 10 % al 95 %, como componente en pinturas de brillo intenso.
3. Uso al menos de un polímero altamente ramificado como aditivo para un agente de revestimiento, que contiene un polímero en emulsión a base al menos de un monómero etilénicamente insaturado M), para el aumento del brillo de los revestimientos preparados a partir de esto, en donde el monómero M) se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes  $C_1-C_{20}$ , compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes  $C_2-C_{30}$ , que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, viniléteres, monoolefinas  $C_2-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos.
- 10 4. Procedimiento para la preparación de revestimientos con brillo elevado, en el que se aplica sobre un sustrato un agente de revestimiento acuoso, que contiene una dispersión de polímero acuosa PD) y un polímero altamente ramificado, en el que como polímero altamente ramificado se usa al menos un polímero híper-ramificado, que presenta un grado de ramificación DB del 10 % al 95 %, en el que la dispersión de polímero acuosa PD) puede obtenerse mediante polimerización en emulsión por radicales al menos de un monómero etilénicamente insaturado M), en donde el monómero M) se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes  $C_1-C_{20}$ , compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes  $C_2-C_{30}$ , que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, viniléteres, monoolefinas  $C_2-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos,
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se aplica sobre el sustrato un agente de revestimiento acuoso, que contiene una dispersión de polímero acuosa PD) que contiene el polímero altamente ramificado como aditivo.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, en el que el polímero híper-ramificado presenta un grado de ramificación DB del 25 % al 90 %, en particular del 30 % al 80 %.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que los polímeros altamente ramificados se seleccionan entre policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, poliureas, poliaminas, poliamidas, poli(ureauretanos), poli(eteraminas), poli(esteraminas), poli(eteramidas), poli(esteramidas), poli(amidoaminas), poli(estercarbonatos), poli(etercarbonatos), poli(eterésteres), poli(eterestercarbonatos) y mezclas de los mismos.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que como polímero altamente ramificado se usa un policarbonato, un poli(etercarbonato), un poli(estercarbonato) o un poli(eterestercarbonato) híper-ramificados o una mezcla de polímeros híper-ramificados que contiene al menos un policarbonato, un poli(etercarbonato), un poli(estercarbonato) o un poli(eterestercarbonato) híper-ramificados.
- 45 50 55



9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que como polímero altamente ramificado se usa un poliéster híper-ramificado del tipo A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>.
- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, en el que para la polimerización en emulsión se usa al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), de al menos de un monómero M1) que se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, haluros de vinilideno y mezclas de los mismos.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que adicionalmente para la polimerización en emulsión se usa hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 40 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), de al menos de un monómero M2) que se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y semiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-(met)acrilamidas y mezclas de los mismos.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, en el que adicionalmente para la polimerización en emulsión se usa hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), de al menos de un polieter(met)acrilato.
- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que adicionalmente para la polimerización en emulsión se usa hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), de al menos de un monómero que presenta grupos urea.
14. Agente de revestimiento en forma de una composición acuosa que contiene:
- al menos una dispersión PD) tal como se define en una de las reivindicaciones 4 a 13, que contiene un polímero altamente ramificado como aditivo,
  - eventualmente al menos una carga inorgánica y/o al menos un pigmento inorgánico,
  - 25 - eventualmente al menos un coadyuvante habitual y
  - agua.
15. Agente de revestimiento según la reivindicación 14 en forma de una pintura de dispersión que contiene:
- del 10 % al 60 % en peso al menos de una dispersión PD), que contiene un polímero altamente ramificado como aditivo,
  - 30 - del 10 % al 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
  - del 0,1 % al 20 % en peso de coadyuvante habitual y
  - agua hasta el 100 % en peso.