

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 276**

51 Int. Cl.:

C09D 175/16 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C09D 173/00 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/FR2014/051173**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14188116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14732263 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 3004268**

54 Título: **Oligómero uretano acrilato o metacrilato sin isocianato**

30 Prioridad:

24.05.2013 FR 1354685

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

20.09.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**MONNIER, GUILLAUME y
DUQUENNE, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 633 276 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

Oligómero uretano acrilato o metacrilato sin isocianato

5 La invención se relaciona con nuevos oligómeros uretanos acrilato o metacrilato, monofuncionales o multifuncionales en grupos acrilato y/o metacrilato terminales, siendo obtenida la dicha unión uretano sin utilización de ningún isocianato, por reacción carbonato-amina, seguida de modificación de los hidroxilos en β de la unión uretano y reacciones sucesivas hasta la obtención de los dichos grupos acrilato y/o metacrilato. La invención se relaciona en particular con un procedimiento de preparación de los dichos oligómeros, sin ninguna utilización de materias primas tóxicas para la salud humana y nocivas para el medio ambiente en general, tales como los isocianatos. La invención se relaciona igualmente con la utilización de los dichos oligómeros, en particular multifuncionales como ligandos reticulables para composiciones de revestimiento, moldeo o agentes de hermeticidad o como macromonómeros en el caso de oligómeros monofuncionales.

15 La síntesis actual de oligómeros uretanos (met)acrilatos recurre a la utilización de compuestos isocianato, di- o poliisocianato. Estos compuestos son tóxicos y su manipulación es peligrosa y por lo tanto delicada, exigiendo precauciones particulares y estrictas para la salud humana y para el medio ambiente en general. Además, la reacción de uretanización (de formación de unión uretano por reacción de alcohol con un isocianato) utiliza normalmente catalizadores con base en estaño, compuestos igualmente tóxicos y nocivos para el medio ambiente.

20 Estos últimos años se ha visto un desarrollo importante de la reacción carbonato-amina como vía alternativa de la formación de uniones uretano pero sin utilización de isocianatos. Esta reacción permite acceder a los compuestos uretano β -hidroxilados sin liberación de compuestos secundarios (por ejemplo metanol con la utilización de dimetil carbonato) cuando involucra un carbonato cíclico, es decir un ciclo de 5 o 6 átomos. Se obtienen entonces compuestos llamados "no isocianatos poliuretanos" o abreviados "NIPU". Los carbonatos son considerados como poco peligrosos. Es por otra parte posible preparar estos carbonatos por adición de CO_2 sobre una función epoxi de un compuesto epoxidado. La preparación de dichos carbonatos consume por lo tanto CO_2 , el cual es un gas con efecto invernadero. Así, bajo reserva de adoptar este modo de preparación, la sustitución de la reacción alcohol-isocianato por la reacción carbonato-amina es benéfica a la vez en el plano de la seguridad y del medio ambiente.

30 La Solicitud de Patente US 2013/0004677 describe la síntesis de oligómeros uretanos (met)acrilatos para aplicaciones de fotorreticulación. El prepolímero poliuretano funcionalizado amina que resulta de la reacción amina-carbonato es una cadena poliuretano con una estructura repetitiva uretano. Este alargamiento de cadena del prepolímero aumenta su masa molecular y por lo tanto su viscosidad en solución. Por otra parte, el grupo metacrilato se obtiene por reacción de adición de Michael de las funciones amina del dicho prepolímero NIPU en el agrupamiento acrilato (solamente) de un metacrilato de glicidilo acrilado, lo que conduce a un NIPU dimetacrilato el cual es poco reactivo por fotorreticulación. Además, debido a que la reacción de Michael se limita solamente a los grupos acrilato, la obtención de los grupos terminales acrilato es muy difícil pues es imposible a partir de un diacrilato evitar la formación de alargamiento de cadena (doblemente o triplemente o más de la masa molecular del prepolímero NIPU) y por lo tanto un rápido aumento de la viscosidad de los productos finales. Esto genera limitaciones para los productos descritos en este documento. De otra parte, los hidroxilos en posición β de cada unión uretano formada en el dicho prepolímero NIPU tendrán tendencia a adicionarse igualmente en los grupos acrilato, lo que hace aún más difícil el control de la reacción y de la estructura y su reproducibilidad.

40 Hay por lo tanto necesidad de nuevos oligómeros uretano acrilato o metacrilato de estructura bien controlada y reproducible en términos de longitud de cadena y funcionalidad, pudiendo ser estos oligómeros monofuncionales tanto acrilatos como metacrilatos y/o sobre todo oligómeros funcionales en acrilatos y/o metacrilatos y más particularmente funcionalidad de al menos 3, los cuales son convenientes para reticular por medio de radicales UV o por peróxido o por vía dual, siendo la vía dual una vía mixta que utiliza un peróxido por vía térmica y una fotofragmentación por medio de UV.

45 La presente invención permite en particular acceder a tales oligómeros uretanos acrilato o metacrilato, sin restricción, utilizando materia primas no tóxicas y amigables con respecto a la salud humana y al medio ambiente en general y fácilmente disponibles comercialmente.

50 Estos oligómeros pueden presentar más particularmente una velocidad de reticulación satisfactoria bajo UV y permiten la obtención de productos finales reticulados, en particular para revestimientos, que tienen una buena flexibilidad y una dureza que puede variar en función de la selección de los reactivos con un buen compromiso de rendimientos.

El primer objetivo de la invención se relaciona con el oligómero uretano novedoso monofuncional o multifuncional en grupos uretano.

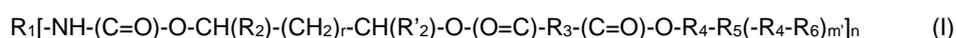
La invención cubre igualmente un procedimiento específico de preparación sin ningún isocianato.

Se relaciona también con las composiciones polimerizables que comprenden el dicho oligómero que pueden ser más particularmente reticulables cuando el oligómero es funcional, para revestimientos, composiciones de moldeo o para agentes de hermeticidad o para la preparación de polímeros injertados para oligómero monofuncional. Las utilizaciones relacionadas del dicho oligómero en este objeto como ligando reticulable o como macromonómero hacen igualmente parte de la invención como los productos finales resultantes.

Por lo tanto, el primer objeto de la presente invención se relaciona con un oligómero uretano que puede ser lineal o ramificado, portador de al menos p grupos terminales acrilato o metacrilato obteniéndose la dicha unión uretano sin utilización de isocianato, por la reacción carbonato-amina entre n moles de monocarbonato, cíclico (III), a continuación llamado también carbonato cíclico y una mol de una amina (II) de funcionalidad n en amina primaria (monoamina o poliamina), con la conversión a continuación de al menos uno de los n hidroxilos formados en posición β de cada una de las n uniones uretano o preferiblemente de todos los hidroxilos formados en éster-ácidos por reacción equimolar con un compuesto anhídrido cíclico (IV), es decir una mol de anhídrido por hidroxilo, reacción seguida por la conversión, significando la conversión aquí conversión total, de las dichas funciones ácido, en p grupos terminales acrilato o metacrilato por reacción con un compuesto poliepóxido (V) portador de m funciones epóxido con m igual al menos a 2, de los cuales m' = m-1 grupos epóxido son convertidos en éster acrilatos y/o metacrilatos, siendo la funcionalidad final p al menos igual a m' y preferiblemente p igual a m'*n para una conversión total de los dichos hidroxilos. Si la conversión es parcial x (x < 1), en este caso p = m'*x*n. Según una opción preferida de la invención del dicho oligómero según la invención, la dicha conversión de los dichos hidroxilos en posición β de la unión uretano formada es total con la dicha funcionalidad global p siendo igual a m'*n. En el caso de una conversión parcial, se relaciona con al menos uno de los dichos hidroxilos, lo que significa que el dicho oligómero debe portar al menos m' = m-1 grupos acrilato y/o metacrilatos. Es necesario precisar que cuando la funcionalidad global lo permite, cuando p > 1, una mezcla de grupos acrilato y metacrilatos es igualmente posible.

La funcionalidad global en acrilatos y/o metacrilatos dependerá de y podrá por lo tanto ser agregada por, la funcionalidad n de la dicha amina (II) que reacciona con el dicho carbonato cíclico (III), formando así por su reacción con n compuestos carbonato cíclicos (monocarbonatos como ya se explicitó más arriba) n uniones uretano que están en posición β de cada unión uretano en grupo hidroxilo y por lo tanto n grupo hidroxilos formados por mol de la dicha amina (II). El otro factor del cual dependerá la funcionalidad global en acrilatos y/o metacrilatos es la funcionalidad del dicho compuesto poliepoxidado (también indicado como epoxidado a continuación) con m funciones epóxidos (o epoxi igualmente que pueden ser utilizados). De hecho, el compuesto epoxidado, que reacciona con la dicha función ácida con una mol de compuesto epoxidado (V) por función ácido del éster-ácido que reemplaza los hidroxilos convertidos no reacciona más que con una sola función o grupo epóxido entre los m portados al inicio. Los m-1 funcionales con convertidos previamente y de manera simultánea o posteriormente a su reacción con la dicha función ácido en grupos acrilato y/o metacrilato respectivamente por reacción con m-1 moles de ácido acrílico o metacrílico con una mol del dicho epóxido.

Más particularmente, el oligómero de la invención puede comprender o puede consistir en, el producto de fórmula general siguiente (I):



con:

- R₁: hidrocarbilo de valencia n en el dicho compuesto aminado (II), portador de n grupos amina -NH₂,

- R₂ o R'₂: sustituyentes idénticos o diferentes e intercambiables en su posición, pudiendo ser escogidos entre:

H, alquilo, hidroxialquilo, estando el dicho alquilo en C₁ a C₃, con R₂ y R'₂ pudiéndose situar en dos carbonos vecinos si r = 0 o sobre dos carbonos separados por un metileno si r = 1, con el conjunto del radical -CH(R₂)-(CH₂)_r-CH(R'₂)- pudiendo representar igualmente un radical cicloalquileno en C₅ o C₆ y haciendo al principio (antes de la reacción) parte del dicho compuesto carbonato cíclico (III),

- R₃: radical alquileno, en particular en C₂, cicloalquileno o arileno pudiendo ser sustituidos, en particular por un alquilo entre metilo o etilo o por un halógeno, como el cloro o por un alcoxi o no sustituidos, R₃ haciendo

al principio (antes de la reacción) parte de un ciclo anhídrido de un compuesto anhídrido cíclico (IV),

- R₄-R₅(-R₄-)m' siendo el residuo hidrocarbilo de valencia global m (m' = m-1), correspondiente al dicho compuesto epoxidado (V) después de la reacción de los m grupos epóxido, con R₄ representando el radical -CH₂-CH(OH)- cuyo precursor es un grupo epoxi(oxirano) y R₅ siendo el radical hidrocarbilo de valencia m en el dicho compuesto epoxidado (V), portador al principio de m grupos epóxido (oxirano) precursor del dicho radical R₄, pudiendo ser el dicho compuesto (V) entre otros una cadena hidrocarbonada epoxidada sobre los carbonos que forman la dicha cadena,

- R₆: CH₂=C(R₇)-(C=O)-O- siendo acrilato cuando R₇: -H o metacrilato cuando R₇: -CH₃ o una mezcla de dos grupos, acrilato y metacrilato, para p > 1, siendo el dicho oligómero monofuncional, es decir, teniendo p = m*n igual a 1 o monofuncional, es decir, teniendo p = m*n igual a 2 o superior a 2.

5 El dicho oligómero puede ser monofuncional con p = m*n = 1, m' = 1 y n = 1.

Puede igualmente ser monofuncional y de funcionalidad p = m*n = 2 o superior a 2 con m' ≥ 1 y n ≥ 2. Según otra posibilidad del oligómero de la invención multifuncional, puede haber una funcionalidad p = m*n = 2 o superior a 2 con m' ≥ 2 y n ≥ 1.

10 En el caso más particular de oligómero funcional de la invención, puede haber una funcionalidad p = m*n que va de 2 a 32 y preferiblemente de 2 a 16, más preferiblemente de 2 a 8 y en particular de 2 a 6. Esto dependerá, como se explicó más arriba, de la selección de la funcionalidad, esencialmente de la funcionalidad n de la poliamida (II) implicada e igualmente de la funcionalidad m del compuesto epoxidado (V) utilizado.

15 Como compuesto anhídrido cíclico (IV) conveniente, puede ser seleccionado entre los monoanhídrido cíclicos y en particular los siguientes: anhídrido succínico (R₃: etileno), maleico (R₃: vinileno), ftálico (R₃: 1,2 fenileno), itacónico, cloréndico, náutico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, metilhexahidroftálico, metiltetrahidroftálico, anhídrido dicarboxílico nafténico, trimelítico, glutárico, adípico, sebácico, dodecil succínico y de preferencia succínico, maleico, itacónico, ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, metilhexahidroftálico, metiltetrahidroftálico.

20 Concerniente al compuesto carbonato cíclico (III), se trata como se explicó más arriba de un monocarbonato cíclico, es decir de un compuesto que porta un solo ciclo carbonato. Los dichos carbonatos pueden ser formados por reacción de una mol de un monoepóxido con una mol de dióxido de carbono (CO₂). Se trata de una vía particularmente privilegiada en el contexto de la captura de CO₂ y de la reducción de emisiones de ese gas en la atmósfera para reducir el calentamiento climático. Todo monoepóxido transformado por esta vía puede convenir así como, por ejemplo, todos los glicidil éteres de monoalcoholes. Más particularmente, pueden convenir como carbonatos cíclicos (III) según la invención los carbonatos cíclicos entre los carbonatos de etilen glicol (R₂ = R'₂: -H y r = 0), de 1,2-propilen diol (R₂ = -H, R'₂: -CH₃, r = 0), de 1,3-propilen diol (R₂ = R'₂: -H, r = 1), de glicerol (R₂: H, R'₂: -CH₂-OH, r = 0), de 1,2-butano diol (R₂: -H y R'₂: -CH₂CH₃), de 2,3-butano diol (R₂ y R'₂: -CH₃) y 1,3-butano diol (R₂ o R'₂ = -CH₃ y r = 1) o el carbonato correspondiente a un glicidil éter de alcohol en C₁-C₄ o de fenol, por adición de CO₂ sobre el epóxido correspondiente y preferencialmente de etilenglicol, de 1,2-propilen diol, de glicerol, de 1,2-butano diol.

30 Como compuesto epoxidado (V), puede convenir cualquier epóxido de estructura monómero (o monomérico) o de estructura de oligómero (u oligomérica) lineal o ramificada, en el caso de oligómero de preferencia de masa molecular en número Mn inferior a 1000 y preferiblemente inferior a 600 Daltons (todos los Mn son en Daltons).

35 Si el dicho compuesto epoxidado (V) es un monómero diepóxido, puede ser seleccionado entre: diglicidil éter de etilen glicol, diglicidil éter de propilen glicol, diglicidil éter de butanodiol, diglicidil éter de neopentilglicol, diglicidil éter de hexanediol, diglicidil éter de ciclohexano dimetanol, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) hidrogenado o no hidrogenado, diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) hidrogenado o no hidrogenado, siendo estos compuestos eventualmente alcoxilados, por ejemplo con 1 a 4 unidades alcoxi como etoxi y/o propoxi o diglicidil éter de ácido tereftálico, de glicidil éter del ácido tetrahidroftálico, diglicidil éter de ácido hexahidroftálico.

40 Como ejemplo de epóxido monómero de la funcionalidad más elevada, el dicho compuesto (V) puede ser un triepóxido seleccionado entre: triglicidil éter de trimetilol propano, triglicidil éter de glicerol, triglicidil éter de isocianurato o un tetraepóxido seleccionado entre: tetraglicidil éter de pentaeritrol o tetraglicidil éter de ditrimetilol propano o un hexafuncional como el hexaglicidil éter de dipentaeritrol, estando todos estos compuestos eventualmente alcoxilados, por ejemplo con 1 a 4 unidades alcoxi, como se describe más arriba.

45 El dicho compuesto epoxidado (V) puede por lo tanto ser igualmente una resina epoxidada como los aceites epoxidados, en particular de soja, polibutadieno epoxidado o un prepolímero de condensación o de adición que portan grupos terminales epóxidos (o epoxi oxiranos). La funcionalidad m de este compuesto epoxidado debe ser de al menos 2 (al menos diepóxido llamado también diepoxi). Los compuesto poliepoxidados (V) pueden ser glicidil éteres de dioles o de polioles de funcionalidad superior, eventualmente alcoxilados. El número de unidades alcoxi pueden variar de 1 a 15 y preferiblemente de 1 a 5 por ramificación epóxido, siendo el alcoxi de preferencia etoxi y/o propoxi. Como diepóxidos convenientes, se pueden citar el DGEBA o diglicidil éter de bisfenol A alcoxilado o no alcoxilado y el diglicidil éter de un diol, por ejemplo del etilenglicol o del propilenglicol o del tetrametilen diol (butano diol), estos dioles pueden eventualmente ser alcoxilados.

55 Para funcionalidades m más elevadas que tienen un interés más particular y preferido cuando se busca tener una funcionalidad global en acrilatos y/o metacrilatos la más elevada, se pueden utilizar, como convenientes los poliepóxidos de funcionalidad de al menos 3. Según esta opción particular, el poliepóxido (V) puede ser seleccionado en estos casos entre: un triepóxido seleccionado entre: triglicidil éter de trimetilol propano, triglicidil éter de

isocianurato, triglicidil éter de glicerol con alcoxilation eventual o un tetraepóxido seleccionado entre: tetraglicidil éter de pentaeritritol o tetraglicidil éter de ditrimetilol propano eventualmente alcoxlado o entre los hexafuncionales por ejemplo ele glicidil éter de dipentaeritritol eventualmente alcoxlado.

5 Más particularmente, el dicho compuesto poliepoxiado (V) puede ser un oligómero seleccionado entre: una resina epoxidada de masa media en número $M_n < 1000$, preferiblemente < 600 , seleccionado entre: resinas formofenólicas lineales o ramificadas (novolacas) epoxidados, aceites epoxidados, en particular aceite de soja epoxidado, polibutadieno epoxidado, prepólímero de condensación o de adición epoxidado, en particular precondensado amina-epóxido con terminal sin epóxidos.

10 Con relación a la dicha amina $R_1(NH_2)_n$ (II), puede ser de estructura monómero u oligómero, preferiblemente una amina alifática en C_2 a C_{54} , en particular C_2 a C_{36} o una amina aril alifática o una amina cicloalifática.

15 Como ejemplo conveniente de amina alifática en C_2 a C_{54} , se puede citar una alquil monoamina con alquil en C_2 a C_{54} , es decir como etilamina propilamina butilamina, pentilamina, hexilamina heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina dodecilamina (olaurilamina) hexadecilamina, octadecilamina, amina grasa de C_{22} a C_{54} . Se pueden citar igualmente como diaminas, las alquilenodiaminas correspondientes a estos alquilos. Como aminas alifáticas, se pueden citar igualmente las monoaminas o poliaminas derivadas de polialquilenodiaminas y en particular oligoetilen imina y/o oligopropilen imina aminas, diaminas o poliaminas que comprenden 2 a 4 unidades alquilen iminas.

20 Como ejemplo de aminas cicloalifáticas, se pueden citar la isoforona diamina, la bis (4,4'-amino ciclohexil) metilen, la 4, 4'ciclohexilen diamina o la bis(3,3'-metil-4,4'-aminociclohexil)metano (BMACM) o una diamina con base en dos sustituyentes amino-furano sobre el dimetilmetileno de una diamina de difurfurilo como se describe en la US 5292903, siendo estas últimas aminas fuente renovable a partir de biomasa. Como ejemplos de aminas aril alifáticas, se pueden citar la toluilfen amina o la xililfen diamina.

25 Según un caso particularmente preferido de oligómeros según la invención, la dicha amina $R_1(NH_2)_n$ (II) es un monouretano monoamina o un diuretano diamina, que son los productos de condensación de una diamina primaria con respectivamente un monocarbonato cíclico que puede ser idéntico a o distinto del dicho compuesto carbonato cíclico (III) tal como se define según la invención aquí más arriba o un dicarbonato cíclico, es decir un compuesto portador de dos grupos carbonato cíclicos y corresponden a una relación en grupos amina primaria ($-NH_2$) sobre grupos carbonato cíclicos, de 2. Según este caso particular $n_1 = n$ hidroxilos por compuesto amina (II), están presentes en posición β de la unión uretano formada por reacción carbonato-amina en el dicho uretano monoamina o en la dicha diuretano diamina y estos $n_1 = n$ hidroxilados son igualmente convertidos, por al menos un grupo entre ellos (entre $n_1 = n$) y de preferencia totalmente ($n_1 = n$ entre n), por reacciones sucesivas con el dicho anhídrido cíclico (IV) tal como se define más arriba según la invención, en grupos éster-ácidos seguido por la conversión de las dichas funciones ácidos en al menos m' grupos terminales acrilados y/o metacrilatos suplementarios, por reacción con el dicho compuesto poliepoxiado (V) tal como se define más arriba según la invención, con en este caso una funcionalidad suplementaria en grupos (funciones) acrilatos y/o metacrilatos del dicho oligómero, igual con al menos m' y preferiblemente para una conversión total de los dichos n_1 hidroxilados, con una funcionalidad suplementaria igual a $m' \cdot n_1 = m' \cdot n$. Si se trata de uretano monoamina, en este caso, esta funcionalidad suplementaria es igual a m' y si la conversión por reacción con el anhídrido cíclico (III) de los hidroxilos formados por reacción con el carbonato (III) es total, en este caso la funcionalidad global f será igual a $m' \cdot n + m' \cdot n_1 = 2m' \cdot n = 2m'$ y por lo tanto la funcionalidad global f dependerá directamente de la funcionalidad m del compuesto epoxidado (V) siendo dado que $m' = m - 1$. Por ejemplo para un compuesto (V) diepóxido ($m = 2$) la funcionalidad global será de 2 y para un triepóxido de 4. Si se trata de diuretano amina, en este caso, la funcionalidad p para una conversión total será igual a $m' \cdot n = 2m'$ y la funcionalidad suplementaria igual a $p = m' \cdot n_1 = m' \cdot n = 2m'$ y por lo tanto la funcionalidad global f será igual a $2m' \cdot n = 4m'$. Por ejemplo en este último caso si el compuesto epoxidado (V) es un diepóxido ($m = 2$ y $m' = 1$), la funcionalidad global f será de 4 y si un triepóxido se utiliza como compuesto epoxidado (V), en este caso la funcionalidad global será igual a 8. El número o uniones uretano en el dicho oligómero será igual a $u = n + n_1 = 2n$, lo que significa que para un uretano monoamina ($n = 1$) habrá 2 uretanos por oligómero y en el caso de un diuretano diamina ($n = 2$) u será igual a 4.

50 Los poliuretano-poliaminas análogos de funcionalidad $n > 2$ pueden igualmente estar dispuestos como una amina conveniente $R_1(-NH_2)_n$ por reacción entre policarbonatos portadores de más de 2 grupos cíclicos por molécula que pueden ser obtenidas por reacción de adición de CO_2 en las funciones oxiranos de poliepóxidos (o multiepóxidos) de funcionalidad correspondiente y diaminas con la relación en moles de diamina/policarbonato siendo de n (n moles de diamina por mol de policarbonato). El interés de una tal opción es que el número de uniones uretano en el oligómero de la invención es el doble de la funcionalidad n de la amina o poliamina (II) y sin ninguna utilización de isocianato y de productos nocivos, comprendidos sin ninguna utilización de catalizadores con base en estaño los cuales son corrientemente utilizados en ausencia de está química amina-carbonato. Más funciones uretano significa mejora de los comportamientos de cohesión, flexibilidad, resistencia a la abrasión y la durabilidad del material final para el uso.

Otra posibilidad particularmente interesante con relación a la selección de la amina $R_1(-NH_2)_n$ es que el dicho radical R_1 puede portar al menos n_2 hidroxilos diferentes de los hidroxilos formados en posición β de una unión uretano por

- reacción amina-carbonato y que los dichos hidroxilos n_2 sean igualmente convertidos por reacciones sucesivas con el dicho anhídrido cíclico (IV) tal como se definió más arriba en hasta grupos éster-ácidos seguidos por la conversión de las dichas funciones ácidos en $m'n_2$ grupos terminales acrilatos o metacrilatos suplementarios, por reacción con el dicho compuesto poliepoxiado (V) tal como se define más arriba según la presente invención, con, en este caso, siendo aumentada así la funcionalidad global en grupos (funciones) acrilatos o metacrilatos de $m'n_2$. Según esta opción, n_2 puede variar a 1 a 3 hidroxilos por amina (II). Como ejemplos convenientes de monoamina (II) con un grupo hidroxilo, se puede citar el etanol amina (o 2-aminoetanol) y con 2 grupos hidroxilos el 2-amino, 2-metil propano 1,3-diol o el 3-amino, propano 1,2-diol.
- Otra posibilidad para los dichos n_1 y n_2 hidroxilo potencialmente presentes en la amina (II) como se describe más arriba es que al menos uno de los dichos n_1 hidroxilos o n_2 hidroxilos tales como se define según la invención más arriba, son convertidos a los dichos acrilatos o metacrilatos con la funcionalidad suplementaria respectiva siendo, en este caso, de al menos m' . Esto significa que la conversión de los dichos hidroxilos puede no ser total, en cuyo caso habrá presencia en el oligómero final hasta $n_1-1 = n_1$ y n_2-1 hidroxilos libres por oligómero de la invención.
- Incluso, según una versión particular, es posible que los hidroxilos que provienen de la reacción de la dicha amina (II) con el dicho carbonato (III) no sean todos convertidos en acrilatos o metacrilatos (con al menos uno de los dichos n hidroxilos siendo efectivamente convertidos). Esto no es válido más que cuando n es de al menos 2 pues si $n = 1$, con al menos un hidroxilo convertido esto significa una conversión total con respecto a los hidroxilos formados. En función del número total del hidroxilos residuales libres dejados en el oligómero final, este oligómero tendrá un índice OH adaptado para una reacción de injerto (si la funcionalidad en acrilato o metacrilato es igual a 1) o de reticulación por medio de policondensación o de poliadición, por ejemplo en presencia de agentes reticulantes convenientes, tales como dianhídrido o melamina o poliisocianato o silano, siendo esta reticulación dual y superpuesta a la de por medio de radicales, por ejemplo por radiación tal como UV o por peróxidos o por los dos superpuestos (vía híbrida) para los acrilatos o metacrilatos portados por el dicho oligómero según la presente invención.
- Según un caso preferido de oligómeros según la invención, el dicho oligómero porta además grupos acrilato y/o metacrilato de los grupos hidroxilo libres, preferiblemente al menos 2 por oligómero.
- Según otras opciones particulares de selección de la amina $R_1(-NH_2)_n$ (II), esto puede ser un oligómero que tiene una masa media en número M_n inferior a 1500, preferiblemente inferior a 750, de estructura lineal o ramificada o hiperramificada o de estructura dendrímica, siendo esta última particularmente interesante por su fuerte funcionalidad por unidad de peso y por la repartición regular de los grupos acrilato o metacrilatos terminales.
- Según esta opción, la dicha amina $R_1(-NH_2)_n$ (II) puede ser en particular un oligómero a base de polialquilenimina, con el dicho alquileo siendo preferiblemente el etileno, propileno o butileno (tetrametileno) más preferiblemente el etileno o un polímero amina o una poliamida-amina o un poliéster amina o un prepolímero de adición amino-epóxido o una amina que tiene como radical R_1 una cadena grasa que corresponde a, o con base de, dímero (C_{36}) o de trímero (C_{54}) de ácido grasso.
- Más particularmente, el oligómero uretano tal como el que comprende o que consiste en un oligómero representado por la fórmula (I) descrita más arriba puede ser el producto de las reacciones sucesivas siguientes:
- reacción carbonato-amina, entre un carbonato cíclico (III) que incluye en su ciclo el radical $-CH(R_2)-(CH_2)_r-CH(R_2)-$ y una amina $R_1(-NH_2)_n$ (II) con formación de n grupos uretano portados por el radical R_1 , teniendo cada grupo uretano en posición β un hidroxilo,
 - esterificación de al menos un grupo hidroxilo generado en posición β de la dicha unión, preferiblemente la totalidad de dichos hidroxilos por un compuesto anhídrido cíclico (IV) que incluye en su ciclo un radical orgánico bivalente R_3 , con formación en lugar del dicho hidroxilo de un grupo éster-ácido,
 - reacción de los grupos ácidos del dicho grupo éster-ácido con un compuesto epoxidado (V) portador de m grupos epóxido precursores del radical R_4 y portados por un radical orgánico R_5 de valencia m , con m siendo de al menos 2 y con formación en lugar de cada grupo ácido del dicho éster ácido, de un éster que porta $m' = m-1$ grupos epóxido, siendo la dicha reacción iii) seguido por
 - reacción con el ácido acrílico y/o metacrilato de los dichos $m-1$ grupos epóxido del dicho grupo éster-epóxido
- u opcionalmente, en la dicha reacción iii) en dicho compuesto epoxidado (V) es reemplazado por el compuesto acrilado y/o metacrilado (VI) que tiene $m-1$ grupos epóxido acrilados y/o metacrilados (mezcla si $m' = m-1 > 1$) antes de la dicha reacción iii) o simultáneamente con la dicha reacción iii) y de este último caso por reacción simultánea entre el dicho compuesto epoxidado (V) y el ácido acrílico y/o metacrílico en una relación molar de $m' = m-1$ moles de ácidos acrílico y/o metacrílico por mol del dicho compuesto epoxidado (V), en cuyo caso (reacción simultánea) la dicha reacción posterior según iv) no tiene lugar con $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, n, r$ y m siendo tales como se define según la fórmula (I)

descrita más arriba.

El segundo objeto de la invención es un procedimiento de preparación del oligómero tal como se define más arriba según la invención, cuyo procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 i) reacción carbonato-amina, entre un monocarbonato (carbonato) cíclico (III) y una monoamina o poliamina (II) de funcionalidad n en amina primaria, con formación de n grupos uretano y por grupo uretano de un hidroxilo en posición β de la dicha unión (es decir n hidroxilos generados en tanto que uniones uretano así creadas),
- 10 ii) esterificación de al menos uno entre los dichos (n) grupos hidroxilos generados en posición β de la dicha unión uretano, preferiblemente de todos los dicho hidroxilos, por un compuesto anhídrido cíclico (IV), con formación en lugar del dicho hidroxilo en posición β , de un grupo éster-ácido,
- 15 iii) reacción del grupo ácido del dicho grupo éster-ácido con un grupo epóxido de un compuesto poliepoxiado (V) portador de m grupos epóxido, con m igual a al menos 2, con cada nuevo éster formado que porta $m' = m-1$ grupos epóxido,
- iv) reacción, con el ácido acrílico y/o metacrílico, de los dichos $m' = m-1$ grupos epóxido para formar m' grupos acrilato y/o metacrilato
- 20 con en opción alternativa por la dicha etapa iii)
- iiia) el dicho compuesto poliepoxiado (epoxidado) (V) se reemplaza por su equivalente acrilado y/o metacrilado (VI) que tiene $m' = m-1$ grupos epóxido ya preacrilados y/o premetacrilados (mezcla acrilato/metacrilato si antes la dicha reacción iii) o
- 25 iiib) el dicho compuesto acrilado o metacrilado (VI) está formado simultáneamente con la dicha reacción iii) y en este caso, por reacción simultánea con la de la etapa iii), entre, el dicho compuesto epoxidado (V) y el ácido acrílico o metacrílico y en una relación molar de $m-1$ moles de ácido acrílico o metacrílico por mol del dicho compuesto epoxidado (V),
- en cuyo caso, según opciones iiia) o iiib) la dicha etapa iv) no tiene lugar.
- Según una variante del dicho procedimiento de preparación, el dicho oligómero tiene una funcionalidad suplementaria a la definida por p más arriba, por el hecho de que al menos uno de los respectivamente n_1 o n_2 hidroxilos tal como se define más arriba, portados por la dicha amina $R_1(NH_2)_n$, son igualmente convertidas en acrilatos y/o metacrilatos según las reacciones de las etapas i), ii), iii) o iv) tales como se definen en dicho procedimiento más arriba.
- La reacción de la etapa i) puede ser realizada en un rango de temperatura que va de 20 a 100°C, preferiblemente de 20 a 60°C.
- 30 La reacción de la etapa ii) puede ser realizada en un rango que va de 60 a 120°C con o sin catalizador. Como ejemplo de catalizadores que pueden ser utilizados, se pueden citar el acetato de sodio o aminas terciarias.
- Las reacciones de las etapas iii), iiia) y iiib) pueden ser realizadas en un rango de temperatura que va de 50 a 100°C, preferiblemente de 60 a 100°C en presencia de catalizadores tales como aminas terciarias y cuaternarias o sales de amonio cuaternarias correspondientes o sales orgánicas de cromo (III) o fosfinas.
- 35 Otro objetivo cubierto por la presente invención se relaciona con una composición polimerizable, en particular reticulable la cual comprende al menos un oligómero tal como se define más arriba según la invención u obtenida por un procedimiento tal como se define igualmente según la invención. La dicha composición reticulable es en particular seleccionada entre: una composición de revestimiento, más particularmente de pintura, barniz, tinta, adhesivo y revestimiento de gel ("gel de recubrimiento") o una composición para objetos en 3D (tridimensionales) por capas sucesivas o una composición reticulable de moldeo o una composición de material compuesto o una composición de agente de hermeticidad o una composición de sellado químico. Una composición es reticulable si la funcionalidad media en número de los grupos reactivos por compuesto reactivo es de al menos 2 para las insaturaciones etilénicas que reaccionan por medio de radicales o superior a 2 para las reacciones de condensación o de poliadición. Es este ya el caso para las composiciones que comprenden un oligómero según la invención que tiene una funcionalidad de
- 40 al menos 2 en acrilatos o metacrilatos. La reticulación puede ser igualmente el hecho de un agente reticulante portador de al menos dos insaturaciones copolimerizables con el dicho oligómero o portadores de más de dos funciones que puedan condensarse o adicionarse con las del dicho oligómero según la invención. Por lo tanto, el carácter reticulable de la dicha composición puede estar relacionado con la funcionalidad del dicho oligómero y/o a la de un agente reticulante que presente en la dicha composición y cubre por lo tanto las dos posibilidades. Los objetos en 3D son
- 45 obtenidos por depósito y reticulación según una forma en 3D en capas sucesivas hasta la obtención del objeto final
- 50

reticulado en 3D.

5 Como opción alternativa de la opción reticuable, la dicha composición puede ser una composición polimerizable para la preparación de un polímero injertado, preferiblemente que comprende además del dicho oligómero tal como se define según la invención, al menos un comonomero copolimerizable por medio de radicales, preferiblemente por medio de radiación en particular UV o por medio de peróxido o por vía dual que puede recurrir a una reacción de reticulación por condensación, en particular con un agente reticulante conveniente y una reacción de radicales superpuesta (a la dicha condensación).

10 Otro objetivo cubierto por la invención se relaciona con la utilización de un oligómero de la invención como se describe más arriba, en tanto que ligando uretano polimerizable estando exenta la dicha utilización de toda utilización de isocianato y más particularmente exenta de toda utilización de isocianato y de catalizador con base en estaño, preferiblemente desde la preparación y hasta la aplicación final comprendida del dicho oligómero. En el caso en el que el dicho oligómero tiene una funcionalidad global en acrilatos y/o metacrilatos de al menos 2, es sobre todo utilizado en tanto que el ligando reticuable en las composiciones reticuales, en particular en composiciones de revestimiento, como la pintura, barniz, tinta, adhesivo y revestimiento de gel ("gel de recubrimiento") o en las composiciones para objetos en 3D (tridimensionales) para capas sucesivas o en composiciones de moldeo o en composiciones de materiales compuestos en particular con base en fibras o en composiciones de agente de hermeticidad o en composiciones de sellamiento químico.

20 Una utilización aún más particular se relaciona con un oligómero tal como se define más arriba y que tiene al menos dos grupos acrilato y/o metacrilato y además al menos dos grupos hidroxilo libres por oligómero, siendo la dicha utilización en tanto que ligante orgánico en una composición reticuable por vía dual y/o híbrido en particular por medio de radicales tal como radiación y/o peróxido y que pueden ser superpuestos con una reticulación por medio de condensación, que implica la dicha función con un agente reticulante adaptado, el cual puede ser un dianhídrido, un poliisocianato o melamina o un silano.

25 Otra utilización se relaciona esta vez con un oligómero de la invención que es monofuncional en acrilatos y/o metacrilatos es una utilización como macromonomero en la preparación de polímeros injertados, en particular en presencia de un comonomero copolimerizable.

Finalmente, la invención cubre también un producto o un artículo final, el cual se obtiene utilizando al menos un oligómero tal como se define más arriba según la invención, en particular seleccionado entre: revestimiento, objeto en 3D obtenido por capas sucesivas, pieza moldeada, material compuesto, unión de hermeticidad o sellamiento químico.

30 Parte experimental

1) Preparación de oligómeros según la invención

Ejemplo 1

35 En un reactor de 1 L, se introducen 341,02 g de Priamina® 1075 (Croda, masa equivalente M_r de 275 g por función amina, es una diamina grasa de C_{36} a partir de dímero de ácido graso) y 0,06 g de trifetilfosfito. Bajo agitación a temperatura ambiente, 122,69 g de carbonato de propileno (Hunstman, M_w 102 g/mol) se agregan durante una hora a ritmo constante. Se observa una exoterma de alrededor de 15°C. Al final de la adición, la temperatura es llevada hasta 60°C. Después de una hora de reacción a 60°C, 13,41 g de ácido acrílico, 1,23 g de 2,4,6 trimetil-p-cresol, 1,23 g de EMHQ (éter metílico de hidroquinona) y 124,13 g de anhídrido succínico son agregados a la mezcla. La temperatura del medio se aumenta hasta 90°C. El avance de la reacción es seguido por la medición del índice de acidez total. Cuando el índice de acidez total es inferior a 181 mg de KOH/g, 316 g de butano diol diglicidil éter (de EMS - M_r = 127,5 g/mol de funciones epóxido), 67,0 g de ácido acrílico y 2,1 g de cloruro de tetraetilamonio son agregados a la mezcla y la temperatura se lleva hasta 120°C. El avance de la reacción es seguido por la medición de los índices de acidez y de epoxi. Se procede a las adiciones de ácido acrílico y/o trimetilpropano triglicidil éter con el fin de mantener una separación de 3 puntos entre el índice de acidez y el índice de epoxi IE ($IA + 3 = IE$). La reacción es detenida cuando el índice de acidez IA es inferior a 2 mg de KOH/g y el índice de epóxido IE es inferior a 5 mg de KOH/g.

Materias primas	Partes en peso
Cloruro de tetraetilamonio	4,0
Carbonato de propileno	122,69

Materias primas	Partes en peso
Ácido acrílico	89,41
Priamina 1075	341,02
Fosfito de trifenilo	0,06
Butanodiol diglicidil éter	316,22
2,4,6 trimetil p-cresol	1,23
EMHQ	1,23
Anhídrido succínico	124.13

Ejemplo 2

5 En un reactor de 1 L, se introducen 256,20 g de Priamina® 1075 (Croda - $M_r = 275$ g/mol de función amina) y 0,05 g de trifenilfosfito. Bajo agitación a temperatura ambiente, 92,18 g de carbonato de propileno (Hunstman, M_w 102 g/mol) se agregan durante una hora a ritmo constante. Se observa una exotermia de alrededor de 15°C. Al final de la adición, la temperatura es llevada hasta 60°C. Después de una hora de reacción a 60°C, 20,15 g de ácido acrílico, 0,92 g de 2,4,6 trimetil-p-cresol, 0,93 g de EMHQ y 93,26 g de anhídrido succínico son agregados a la mezcla. La temperatura del medio se aumenta hasta 90°C. El avance de la reacción es seguido por la medición del índice de acidez total. Cuando el índice de acidez total es inferior a 152 mg de KOH/g, 169,75 g de trimetilolpropano triglicidil éter (EMS - $M_r = 149,6$ g/mol de función epóxido), 100,76 g de ácido acrílico y 2,1 g de cloruro de tetraetilamonio son agregados a la mezcla y la temperatura se lleva hasta 120°C. El avance de la reacción es seguido por la medición de los índices de acidez y de epoxi. Se procede a las adiciones de ácido acrílico y/o de trimetilolpropano triglicidil éter con el fin de mantener una separación de 3 puntos entre el índice de acidez y el índice de epoxi ($IA + 3 = IE$). La reacción es detenida cuando el índice de acidez es inferior a 2 mg de KOH/g y el índice de epóxido es inferior a 5 mg de KOH/g.

10

Materias primas	Partes en peso
Cloruro de amonio tetraetilo	4,0
Carbonato de propileno	92,18
Ácido acrílico	134,34
Priamina 1075	2561, 20
Fosfito de trifenilo	0,05
Éter triglicidílico de trimetilolpropano	418,13
2,4,6 trimetil p-cresol	0,92
EMHQ	0,93
Anhídrido succínico	93.26

15

2) Características de los productos preparados

Características	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Funcionalidad p (calculada)		2	4

Características	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Viscosidad Noury	Pa.s	6,7 (50°C)	16 (60°C)
Velocidad de reticulación bajo lámpara UV	m/min	< 1	25
Dureza Persoz	Número de oscilaciones	37	44
Dureza Crayon según ASTM D3363	-	6B	4B
Flexibilidad	mm	3	3
Resistencia a la acetona	s	6	57

Las propiedades aplicativas son medidas sobre una película reticulada bajo lámpara UV "Fusion" 120 W/cm a partir de una mezcla uretano acrilato según la invención/fotoionizador Darocur 1173 en las proporciones 96/4 w/w.

Métodos utilizados

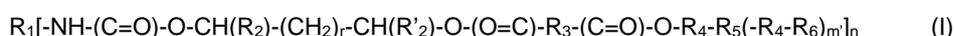
- 5 Determinación de la reactividad (velocidad de reticulación): La mezcla se aplica en película de 12 µm sobre una tarjeta de contraste ("Penoparc charts form 1B"® Leneta), luego es reticulada con la ayuda de una lámpara Fusion Hg 120 W/cm. Se mide la velocidad de paso mínimo necesario (en m/min) para obtener una película seca al tocar.
- Para las pruebas siguientes de dureza, flexibilidad y resistencia a la acetona, las películas fotorreticuladas se dejan en sala climatizada (T = 23°C) durante 24 horas después de la reticulación y antes de las mediciones.
- 10 Determinación de la dureza Persoz: La mezcla que se va a examinar se aplica en película de 100 µm en una placa de vidrio y es reticulada por una lámpara Fusion Hg 120 W/cm con una velocidad de 8 m/min.
- Se mide el número de oscilaciones antes de la amortiguación de las oscilaciones (paso de 12° a 4° de amplitud), de un péndulo en contacto con la placa de vidrio revestida según la norma ISO 1522.
- 15 Determinación de la flexibilidad: La mezcla se aplica en películas de 100 µm en una placa en acero lisa de 25/10 mm de espesor (D-46® Q-Panel), luego es reticulada por una lámpara Fusion Hg 120 W/cm con una velocidad de 8 m/min. Se curva la placa revestida sobre mandriles cilíndricos según la norma ISO 1519. Se expresa el resultado por el valor (en mm) del radio de curvatura más débil que se pueda infligir al revestimiento sin que se fisure ni se desprenda del soporte.
- 20 Determinación de la resistencia a la acetona: La mezcla se aplica en película de 12 µm en una placa en vidrio, luego es reticulada por una lámpara Fusion Hg 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min. Se frota el revestimiento con un paño embebido en acetona. El resultado es el tiempo (expresado en segundos) más allá del cual la película se desprende y/o se desagrega.

REIVINDICACIONES

5 1. Oligómero uretano que puede ser lineal o ramificado, portador de al menos p grupos terminales acrilatos o metacrilatos, caracterizado porque la dicha unión uretano se obtiene sin utilización de isocianato, por la reacción carbonato-amina entre n moles de monocarbonato (carbonato) cíclico (III) y una mol de una amina (II) de funcionalidad n en amina primaria que es una monoamina o poliamina, a continuación, la conversión de al menos uno de los n hidroxilos formados en posición β de cada una de la n uniones uretano, preferiblemente de todos los dicho n hidroxilos, en éster-ácidos por reacción equimolar con un compuesto anhídrido cíclico (IV), reacción seguida por la conversión (total) de las dichas funciones ácido, en p grupos terminales acrilatos o metacrilatos por reacción con un compuesto poliepoxiado (V) portador de m funciones epóxido, con m igual al menos a 2, cuyo $m' = m-1$ siendo convertidos los grupos epóxido en éster acrilatos y/o metacrilatos y siendo la funcionalidad p final de al menos igual a m' y preferiblemente siendo p igual a m^*n para una conversión total de los dichos hidroxilos.

10 2. Oligómero según la reivindicación 1, caracterizado porque la dicha conversión de los dichos hidroxilos es total y la dicha funcionalidad global p es igual a m^*n (si la conversión parcial x, en este caso $p = m^*x*n$).

15 3. Oligómero según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende o consiste en, el producto de fórmula general siguiente (I):



con:

- R_1 : hidrocarbilo de valencia n en el dicho compuesto aminado (II), portador de n grupos amina $-NH_2$,

20 - R_2 o R'_2 : sustituyentes idénticos o diferentes e intercambiables en su posición, pudiendo ser escogidos entre: H, alquilo, hidroxialquilo, estando el dicho alquilo en C_1 a C_3 , con R_2 y R'_2 pudiéndose situar en dos carbonos vecinos si $r = 0$ o sobre dos carbonos separados por un metileno si $r = 1$, con el conjunto del radical $-CH(R_2)-(CH_2)_r-CH(R'_2)-$ pudiendo representar igualmente un radical cicloalquileo en C_5 o C_6 y haciendo al principio (antes de la reacción) parte del dicho compuesto carbonato cíclico (III),

25 - R_3 : radical alquileo, en particular en C_2 , cicloalquileo o arileno pudiendo ser sustituidos, en particular por un alquilo entre metilo o etilo o por un halógeno, como el cloro o por un alcoxi o no sustituidos, R_3 haciendo al principio (antes de la reacción) parte de un ciclo anhídrido de un compuesto anhídrido cíclico (IV),

30 - $R_4-R_5(-R_4)_{m'}$ siendo el residuo hidrocarbilo de valencia global m ($m' = m-1$), correspondiente al dicho compuesto epoxidado (V) después de la reacción de los m grupos epóxido, con R_4 representando el radical $-CH_2-CH(OH)-$ cuyo precursor es un grupo epoxi(oxirano) y R_5 siendo el radical hidrocarbilo de valencia m en el dicho compuesto epoxidado (V), portador al principio de m grupos epóxido (oxirano) precursor del dicho radical R_4 , pudiendo ser el dicho compuesto (V) entre otros una cadena hidrocarbonada epoxidada sobre los carbonos que forman la dicha cadena,

- R_6 : $CH_2=C(R_7)-(C=O)-O-$ siendo acrilato cuando R_7 : $-H$ o metacrilato cuando R_7 : $-CH_3$ o una mezcla de dos grupos, acrilato y metacrilato, para $p > 1$,

35 siendo monofuncional el dicho oligómero, es decir que tiene m^*n igual a 1 o multifuncional, es decir siendo $p = m^*n$ igual a 2 o superior a 2.

4. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dicho oligómero es monofuncional con $p = m^*n = 1$, $m' = 1$ y $n = 1$.

5. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dicho oligómero es multifuncional con $p = m^*n = 2$ o superior a 2 con $m' \geq 1$ y $n \geq 2$.

40 6. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dicho oligómero es multifuncional y de funcionalidad $p = m^*n = 2$ o superior a 2 con $m' \geq 2$ y $n \geq 1$.

7. Oligómero según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el dicho oligómero es multifuncional y de funcionalidad $p = m^*n$ teniendo de 2 a 32 y de preferencia de 2 a 16, más preferiblemente de 2 a 8 y en particular de 2 a 6.

45 8. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el dicho compuesto anhídrido cíclico (IV) se selecciona entre los monoanhídridos cíclicos siguientes:

anhídrido succínico (R_3 : etileno), maleico (R_3 : vinileno), ftálico (R_3 : 1,2 fenilenos), itacónico, cloréndico, náxico,

tetrahidroftálico, hexahidroftálico, metil hexahidroftálico, metil tetrahidroftálico, anhídrido dicarboxílico nafténico, glutárico, trimelítico, adípico, sebácico, dodecil succínico y preferiblemente succínico, maleico, itacónico, ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, metil hexahidroftálico, metil tetrahidroftálico.

- 5 9. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el dicho carbonato cíclico (III) es escogido entre los carbonatos de etilen glicol ($R_2 = R'_2: -H$ y $r = 0$), de 1,2-propilendiol ($R_2 = -H$, $R'_2: -CH_3$, $r = 0$), de 1,3-propilendiol ($R_2 = R'_2: -H$, $r = 1$), de glicerol ($R_2: H$, $R'_2: -CH_2-OH$, $r = 0$), de 1,2-butano diol ($R_2: -H$ y $R'_2: -CH_2CH_3$), de 2,3-butanodiol (R_2 y $R'_2: -CH_3$) y 1,3-butano diol (R_2 o $R'_2 = -CH_3$ y $r = 1$) o el carbonato correspondiente a un glicidil éter de alcohol en C_1-C_4 o de fenol, por adición de CO_2 sobre el epóxido correspondiente y preferencialmente de etilenglicol, de 1,2-propilen diol, de glicerol, de 1,2-butano diol.
- 10 10. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el dicho compuesto epoxidado (V) es un monómero diepóxido entre: diglicidil éter de etilen glicol, diglicidil éter de propilen glicol, diglicidil éter de butanodiol, diglicidil éter de neopentilglicol, diglicidil éter de hexanediol, diglicidil éter de ciclohexano dimetanol, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) hidrogenado o no hidrogenado, diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) hidrogenado o no hidrogenado, estando estos compuestos eventualmente alcoxilados o diglicidil éster de ácido tereftálico, diglicidil éster de ácido tetrahidroftálico o diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.
- 15 11. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el dicho compuesto epoxidado (V) es un triepóxido seleccionado entre: triglicidil éter de trimetilol propano, triglicidil éter de glicerol, triglicidil éter de isocianurato o un tetraepóxido seleccionado entre: tetraglicidil éter de pentaeritrol o tetraglicidil éter de ditrimetilol propano o un hexafuncional como el hexaglicidil éter de dipentaeritrol, estando todos estos compuestos eventualmente alcoxilados
- 20 12. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el dicho compuesto epoxidado (V) es una resina epoxidada de masa media en número $M_n < 1000$, preferiblemente < 600 , escogida entre: resinas formofenólicas lineales o ramificadas (novolacas) epoxidadas, aceites epoxidados, en particular aceite de soja epoxidado, polibutadieno epoxidado, prepolímero de condensación o de adición epoxidado, en particular precondensado amina-epoxi con terminaciones epóxido.
- 25 13. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la dicha amina ($R_1(NH_2)_n$ (II) es de estructura monómero u oligómero, preferiblemente una amina alifática en C_2 a C_{54} en particular de C_2 a C_{36} o una amina aril alifática o una amina cicloalifática.
- 30 14. Oligómeros según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la dicha amina ($R_1(NH_2)_n$ (II) es una monouretano monoamina o una diuretano diamina, que son los productos de condensación de una diamina primaria con respectivamente un monocarbonato cíclico que puede ser idéntico o diferente del dicho compuesto carbonato cíclico (III) tal como se define según las reivindicaciones 1 a 9 o un dicarbonato cíclico (portador de dos grupos carbonato cíclicos) y correspondientes con una relación en grupo amino primaria a grupos carbonato cíclicos de 2.
- 35 15. Oligómero según la reivindicación 14, caracterizado porque $n_1 = n$ hidroxilos por compuesto aminado (II) están presentes en posición β de la unión uretano formada por reacción carbonato-amina en la dicha uretano monoamina o en la dicha diuretano amina y porque estos $n_1 = n$ hidroxilos son igualmente convertidos por al menos un grupo entre ellos y preferiblemente de manera total por reacciones sucesivas con el dicho anhídrido cíclico (IV) tal como se define según una de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en grupos éster-ácidos seguido por la conversión de las dichas funciones ácidos en al menos m' grupos terminales acrilatos o metacrilatos suplementarios, por reacción con el dicho compuesto poliepoxidado (V) tal como se define según una de las reivindicaciones 1, 3 o 10 a 12, en este caso una funcionalidad suplementaria en grupos (funciones) acrilatos o metacrilatos del dicho oligómero, igual con al menos m' y preferiblemente para la conversión total de los dichos n_1 hidroxilados, con una funcionalidad suplementaria igual a $m' \cdot n_1 = m' \cdot n$.
- 40 16. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la dicha amina $R_1(-NH_2)_n$ comprende el dicho radical R_1 al menos n_2 hidroxilos diferentes de los hidroxilos formados en posición β de una unión uretano por reducción amina-carbonato y porque los dichos hidroxilos n_2 son igualmente convertidos por reacciones sucesivas con el dicho anhídrido cíclico (IV) tal como se define según una de las reivindicaciones 1, 2 o 7, en tanto grupos éster-ácidos seguidos por la conversión de las dichas funciones ácidos en $m' \cdot n_2$ grupos terminales acrilatos o metacrilatos suplementarios, por reacción con el dicho compuesto poliepoxidado (V) tal como se define según una de las reivindicaciones 1, 2 o 9 a 11, en este caso siendo la funcionalidad global en grupos (funciones) acrilato o metacrilato así aumentada de $m' \cdot n_2$.
- 45 17. Oligómeros según la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque al menos uno de los dichos n_1 hidroxilos tales como se definen según la reivindicación 15 o n_2 hidroxilos tales como se definen según la reivindicación 16 son convertidos a los dichos acrilatos o metacrilatos con la funcionalidad suplementaria respectiva siendo de al menos m' .
- 50 18. Oligómeros según la reivindicación 13, caracterizado porque la dicha amina $R_1(-NH_2)_n$ (II) es un oligómero que

tiene una masa media en número M_n inferior a 1500, preferiblemente inferior a 750, de estructura lineal o ramificada o hiperramificada o de estructura dendrímica.

- 5 19. Oligómero según la reivindicación 18, caracterizado porque la dicha amina $R_1(-NH_2)_n$ (II) es un oligómero con base en polialquilenimina, siendo el dicho alquileo preferiblemente etileno, propileno o butileno (tetrametileno) más preferiblemente etileno o un poliéter amina o una poliamida amina o una poliésteramida amina o un prepolímero de adición amina-epóxido o una amina que tiene como radical R_1 una cadena grasa que corresponde a o con base en, dímero o trímero de ácido graso.
20. Oligómero según una de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizada porque el dicho oligómero porta además grupos acrilato y/o metacrilato de los grupos hidroxilo libres, preferiblemente al menos 2 por oligómero.
- 10 21. Oligómero de uretano según una de las reivindicaciones 3 a 20, caracterizado porque es el producto de las reacciones sucesivas siguientes:
- i) reacción carbonato-amina, entre un carbonato cíclico (III) que incluye en su ciclo el radical $-CH(R_2)-(CH_2)_r-CH(R_2)-$ y una amina $R_1(-NH_2)_n$, (II) con formación de n grupos uretano portados por el radical R_1 , teniendo cada grupo uretano en posición β , un hidroxilo,
- 15 ii) esterificación de al menos uno de los grupos hidroxilo generados en posición β de la dicha unión, preferiblemente de todos los dichos hidroxilos, por un compuesto anhídrido cíclico (IV) que incluye en su ciclo un radical orgánico bivalente R_3 con formación en su lugar del dicho hidroxilo de un grupo éster-ácido,
- iii) reacción de los grupos ácido del dicho grupo éster-ácido con un compuesto epoxidado (V) portador de n grupos epóxido precursores del radical R_4 y portados por un radical orgánico R_5 de valencia m , siendo m al menos 2 y con formación en su lugar de cada grupo ácido del dicho éster ácido, de un éster que porta $m' = m-1$ grupos epóxido, siendo la dicha reacción iii) seguida por
- 20 iv) reacción con el ácido acrílico y/o metacrílico de los dichos $m-1$ grupos epóxido del dicho grupo éster-epóxido.
- u opcionalmente, en la dicha reacción iii) el dicho compuesto epoxidado (V) es reemplazado por el compuesto acrilato y/o metacrilato (VI) que tiene $m-1$ grupos epóxido acrilatos y/o metacrilatos (mezcla si $m' = m-1 > 1$) antes de la dicha reacción iii) o simultáneamente con la dicha reacción iii) o en ese último caso por reacción simultánea entre el dicho compuesto epoxidado (V) y el ácido acrílico y/o metacrílico en una relación molar de $m' = m-1$ moles de ácido acrílico y/o metacrílico por mol del dicho compuesto epoxidado (V), en cuyo caso (reacción simultánea), la dicha reacción posterior según iv) no tiene lugar,
- 25 siendo R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , n , r y m tales como se definen según la reivindicación 3.
- 30 22. Procedimiento de preparación de un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:
- i) reacción carbonato-amina, entre un monocarbonato (carbonato) cíclico (III) y una monoamina o poliamina (II) de funcionalidad n en amina primaria, con formación de n grupos uretano y por grupo uretano de un hidroxilo en posición β de la dicha unión,
- 35 ii) esterificación de al menos uno de los dichos grupos hidroxilo generado en posición β de la dicha unión uretano, preferiblemente todos los dicho hidroxilos, por un compuesto anhídrido cíclico (IV), con formación en su lugar de dicho hidroxilo en posición β , de un grupo éster-ácido,
- iii) reacción del grupo ácido del dicho grupo éster-ácido con un grupo epóxido de un compuesto poliepóxido (V) portador de m grupos epóxido, con m igual a al menos 2, con cada nuevo éster formado que porta $m' = m-1$ grupos epóxido,
- 40 iv) reacción, con el ácido acrílico y/o metacrílico de los dichos $m' = m-1$ grupos epóxido para formar m' grupos acrilato y/o metacrilato
- con opción alternativa para la dicha etapa iii)
- 45 iiiia) el dicho compuesto poliepoxidado (epoxidado) (V) se reemplaza por su equivalente acrilato y/o metacrilato (VI) que tiene $m' = m-1$ grupos epóxido ya preacrilados y/o premetacrilados (mezcla acrilato/metacrilato si antes de la dicha reacción iii)

o

iiib) en dicho compuesto acrilado a metacrilado (VI) se forma simultáneamente con la dicha reacción iii) y en este caso, por reacción simultánea a la de la etapa iii), entre, el dicho compuesto epoxidado (V) y el ácido acrílico o metacrílico y en una relación molar de m-1 moles de ácido acrílico o metacrílico por mol del dicho compuesto epoxidado (V),

5 en cuyo caso, según opciones iiiia) o iiib), como la dicha etapa iv) no puede suceder.

23. Procedimiento de preparación según la reivindicación 22, caracterizado porque el dicho oligómero se define según una de las reivindicaciones 15 o 16 y que al menos uno de los respectivamente n1 o n2 hidroxilos portados por la dicha amina $R_1(-NH_2)_n$ son igualmente convertidos en acrilatos y/o metacrilatos según las reacciones de las etapas i), ii), iii) o iv) tales como se definen según la reivindicación 21.

10 24. Composición polimerizable en particular reticulable, caracterizada porque comprende al menos un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21 u obtenida por un procedimiento tal como se define según la reivindicación 22 o 23.

15 25. Composición según la reivindicación 24, caracterizada porque se trata de una composición reticulable, en particular seleccionada entre: una composición de revestimiento, más particularmente de pintura, barniz, tinta, adhesivo y de revestimiento de gel ("gel de recubrimiento"), o una composición para objetos en 3D (tridimensionales) por capas sucesivas o una composición de moldeo o una composición de un material compuesto o una composición de agente de hermeticidad o una composición de sellamiento químico.

20 26. Composición según la reivindicación 24, caracterizada porque es una composición polimerizable para la preparación de un polímero injertado, comprendiendo preferiblemente además del dicho oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 21 al menos un comonomero polimerizable por medio de radicales, preferiblemente por medio de radiación en particular UV y por vía peróxido o por vía dual pudiendo recurrir a una reacción de reticulación por condensación y una reacción de radicales superpuestos.

25 27. Utilización de un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21, en tanto que el ligando uretano polimerizable, caracterizado porque está exento de cualquier utilización de isocianato y más particularmente exento de toda utilización de isocianato y de catalizador con base en estaño, preferiblemente desde la preparación y hasta la aplicación final comprendida del dicho oligómero.

30 28. Utilización según la reivindicación 27, caracterizada porque el dicho oligómero tiene una funcionalidad global en acrilatos y/o metacrilatos de al menos 2 y que se utiliza como ligante reticulable en composiciones reticulables, en particular seleccionado entre composiciones de revestimientos como pintura, barniz, tinta, adhesivo y revestimiento de gel ("gel de recubrimiento") o en estas composiciones para objetos en 3D (tridimensionales) por capas sucesivas o en composiciones de moldeo o en composiciones de material compuesto o en composiciones de agente de hermeticidad o en composiciones de sellamiento químico.

35 29. Utilización de al menos un oligómero tal como se define según la reivindicación 21, como ligante orgánico en una composición reticulable por vía dual y/o híbrido en particular por medio de radicales tal como radiación y/o peróxido y por medio de condensación con un dianhídrido o poliisocianato o melamina o silano.

30. Utilización según la reivindicación 27, caracterizada porque el dicho oligómero es monofuncional como se define según la reivindicación 4 y que se utiliza como macromonomero en la preparación de polímeros injertados.

31. Producto o artículo final caracterizado porque se obtiene utilizando al menos un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 21 en particular seleccionado entre:

40 revestimiento, objeto en 3D obtenido por capas sucesivas, pieza de moldeo, material compuesto, unión de hermeticidad o sellamiento químico.