

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 645**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/FR2013/052973**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14087112**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13815072 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2928969**

54 Título: **Composiciones reticulables a base de compuestos de dianhidrohexitol**

30 Prioridad:

06.12.2012 FR 1261727

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

07.12.2017

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (25.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%);
UNIVERSITE DE MONTPELLIER (25.0%) y
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE
MONTPELLIER (ENSC) (25.0%)**

72 Inventor/es:

**IBERT, MATHIAS;
BUFFE, CLOTHILDE;
SAINT-LOUP, RENÉ;
FERTIER, LAURENT;
ROBIN, JEAN-JACQUES;
GANI, OLIVIA y
JOLY-DUHAMEL, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 645 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

Composiciones reticulables a base de compuestos de dianhidrohexitol

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones reticulables que permiten formar unos revestimientos sobre diferentes tipos de sustratos. La presente invención se refiere en particular a composiciones que comprenden unos monómeros a base de dianhidrohexitol, a sus utilizaciones y a los revestimientos polímeros obtenidos a partir de estas composiciones.

Técnica anterior

10 Numerosas industrias necesitan composiciones que permiten formar unos revestimientos sobre unos sustratos. Puede tratarse por ejemplo de revestimientos protectores, decorativos, o de tratamientos de superficie. Existe ya un gran número de composiciones reticulables para este uso en la bibliografía y en el comercio. Estas composiciones consisten en su mayoría en una mezcla de monómeros polimerizables fabricados por la industria química a partir de derivados del petróleo.

15 Sin embargo, en el contexto actual de la disminución progresiva de los recursos en productos petrolíferos, es cada vez más interesante sustituir los productos de origen petrolífero por unos productos de origen natural.

20 Ya se ha descrito la utilización de polímeros de base biológica, es decir realizados a partir de materias primas de origen natural. En particular, la publicación de L. Jasinska y de C. E. Koning (« Unsaturated, biobased polyesters and their crosslinking via radical copolymerization », Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Volumen 48, Issue 13, páginas 2885-2895, 1 de julio de 2010) describe la preparación de poliésteres insaturados que tienen unas temperaturas de transición vítrea (Tg) relativamente elevadas, es decir superiores a 45°C, para unas aplicaciones como revestimiento. Estos poliésteres insaturados se obtienen por polimerización de isosorbida con el anhídrido maleico y opcionalmente ácido succínico. Para poder utilizarse como revestimiento, estos poliésteres insaturados deben, no obstante, ser reticulados. Los polímeros se ponen por lo tanto en solución o en suspensión con un agente reticulante, después aplicados sobre el sustrato, y finalmente reticulados después de la evaporación del disolvente.

25 El hecho de que la realización del revestimiento necesite varias etapas sucesivas es restrictivo.

Uno de los objetivos de la presente invención es proponer una composición reticulable que permita fabricar unos revestimientos de manera más fácil, preferentemente sin etapa de secado.

30 La solicitud de patente WO 2011/048739 describe unas composiciones que comprenden unos compuestos (met)acrilatos cíclicos que tienen una fórmula general específica, pudiendo dichos compuestos obtenerse a partir de isosorbida. Estos compuestos constituyen unos monómeros susceptibles de polimerizar entre sí por vía radicalaria. Uno de los problemas encontrados durante la utilización de tales composiciones es que estas composiciones son fuertemente inestables. Es por eso que es necesario almacenar estas composiciones en un lugar protegido de la luz y de baja temperatura, o bien añadirles un agente inhibidor de polimerización radicalaria como la hidroquinona, por ejemplo, impidiendo la polimerización de los compuestos (met)acrilatos cíclicos entre sí.

35 Sería ventajoso disponer de composiciones reticulables que permiten obtener unos revestimientos de calidad como mínimo equivalente, incluso superior, con respecto a los revestimientos obtenidos con las composiciones ya conocidas, teniendo al mismo tiempo una mejor estabilidad. Esto permitiría una mejor conservación de la composición reticulable en el tiempo, con condiciones de almacenamiento más simples, lo que representa una ventaja importante para el usuario.

40 Es para responder a esta demanda por lo que los inventores han buscado nuevas composiciones reticulables. Han descubierto que la asociación de este monómero con otro u otros monómeros que poseen unas funciones insaturadas reactivas permitía fabricar unos revestimientos de manera simple y eficaz, pudiendo ventajosamente sustituir los revestimientos obtenidos a partir de derivados petroquímicos, que no presenten los inconvenientes de la técnica anterior.

45 Resumen de la invención

La invención tiene por lo tanto como objeto una composición que comprende:

- un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de dos funciones éter vinílico y/o alílico; y
- un monómero (B) portador de dos funciones maleato y/o fumarato.

50 Un objeto más particular de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un revestimiento polímero sobre un sustrato, así como al revestimiento susceptible de obtenerse por dicho procedimiento.

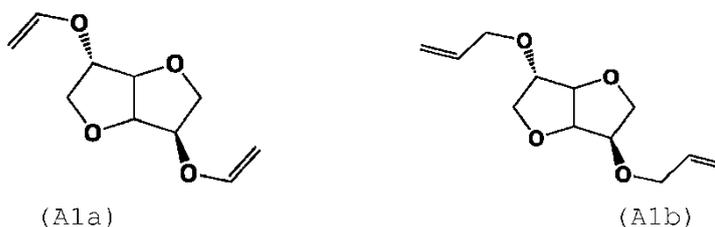
Descripción detallada

Los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles, también denominados dianhidrohexitoles o isohexidos, son unos productos bien conocidos, obtenidos por deshidratación de los hexitoles, es decir por deshidratación de los azúcares hidrogenados de C6 tales como el sorbitol, el manitol y el iditol. Los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles existen esencialmente en forma de tres isómeros, la isosorbida, la isomanida y la isoidida, según la configuración de las dos funciones hidroxilo.

En la presente solicitud, el término "1,4:3,6-dianhidrohexitoles" designa la isosorbida, la isomanida, la isoidida y las mezclas de al menos dos de estos productos. Sin embargo, en la presente invención, los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles pueden ventajosamente ser la isosorbida.

La composición según la invención comprende por lo tanto un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de dos funciones éter vinílico y/o alílico.

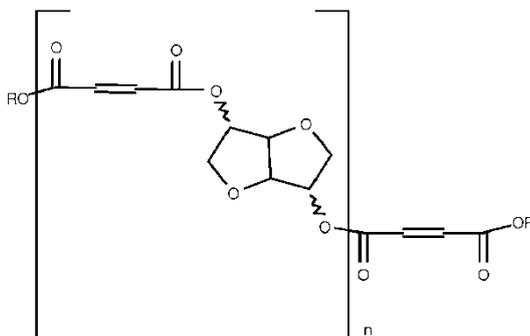
El monómero (A1) se puede seleccionar, preferentemente, entre el diviniléter de isosorbida (A1a), el dialiléter de isosorbida (A1b) o una mezcla de diviniléter de isosorbida (A1a), el dialiléter de isosorbida (A1b). Estos compuestos se pueden representar de la siguiente manera.



La introducción de funciones éter vinílico y/o alílico sobre el 1,4:3,6-dianhidrohexitol se puede realizar según el protocolo descrito en Zhurnal Obshchei Khimii, 1972, 42(10), p 2302-2303 por adición de acetileno para el derivado vinílico o para el derivado alílico por medio de una síntesis de tipo Williamson con el bromuro de alilo.

La composición según la invención puede también comprender un monómero (B) portador de dos funciones maleato y/o fumarato. Preferentemente, la composición según la invención comprende además el monómero (A), el monómero (B).

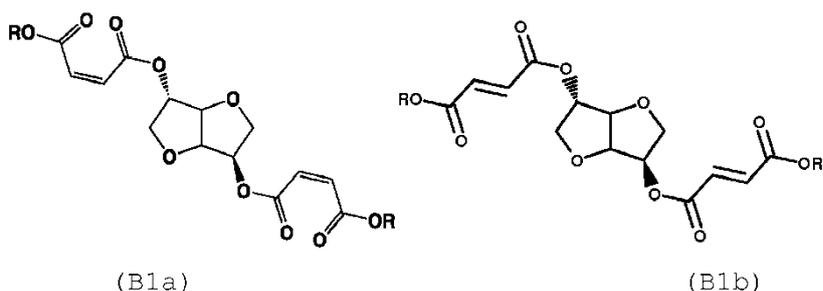
Según una variante, el monómero (B) es un monómero derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (B1) que responde a la fórmula química siguiente:



en la que n va de 1 a 5 y R representa, de manera independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

Así, según la configuración del doble enlace de 1,4:3,6-dianhidrohexitol, este monómero comprende unas funciones ésteres fumáricos y/o ésteres maleicos.

El monómero (B1) se selecciona, preferentemente, entre el dimaleato de isosorbida (B1a), variante en la que R es un átomo de hidrógeno, el di(maleato de alquil)isosorbida (B1a), variante en la que R es un grupo alquilo, el difumarato de isosorbida (B1b), variante en la que R es un átomo de hidrógeno, el di(fumarato de alquil)isosorbida (B1b), variante en la que R es un grupo alquilo, o una mezcla de estos compuestos, como se representa en las fórmulas siguientes:



en las que R representa, de manera independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

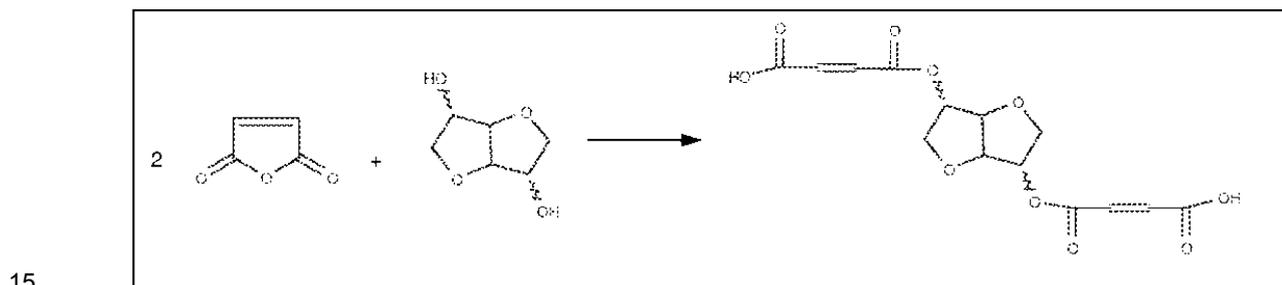
5 El compuesto (B1) se puede obtener a partir del 1,4:3,6-dianhidrohexitol, disponible en el comercio. La utilización de 1,4:3,6-dianhidrohexitol como materia base para la preparación del monómero (B1) de la presente invención es particularmente ventajosa ya que los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles son de base biológica.

El monómero (B1) es un monómero susceptible de obtenerse a partir de ácido butenedioico y de 1,4:3,6-dianhidrohexitol por esterificación o transesterificación.

10 El ácido butenedioico se selecciona entre el ácido fumárico, conocido también bajo la denominación de ácido E-butenodioico, y el ácido maleico, también denominado ácido Z-butenodioico.

El monómero (B1) es también susceptible de obtenerse a partir de anhídrido maleico.

Se presentan a continuación diferentes vías de síntesis del monómero (B1). Por razones de simplicidad, los esquemas de reacción asociados representan las diferentes vías de síntesis de un monómero (B1) para el cual n es igual a 1.

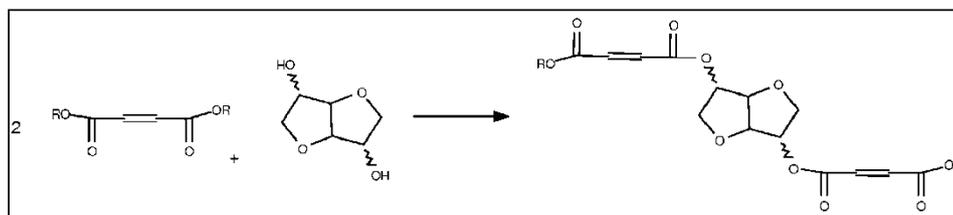


En este caso, el grupo R del monómero (B1) formado es un átomo de hidrógeno.

La proporción molar ácido butenedioico: 1,4:3,6-dianhidrohexitol o anhídrido maleico: 1,4:3,6-dianhidrohexitol va ventajosamente de 1,5: 1 a 100: 1, preferentemente de 2: 1 a 5: 1, por ejemplo es cercano a 3: 1.

Preferentemente, según esta variante, n es igual a 1.

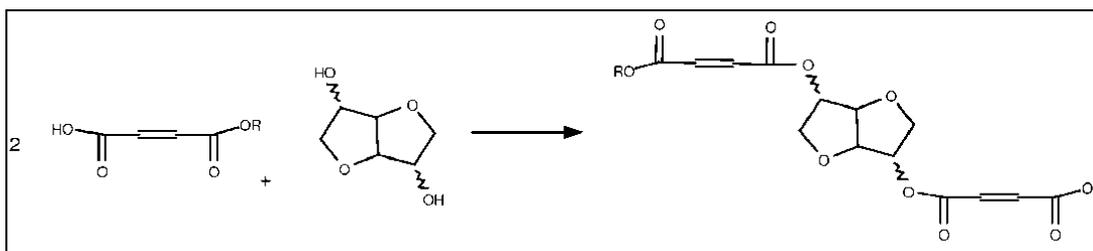
20 Según una segunda variante, el monómero (B1) se obtiene mediante una reacción de transesterificación haciendo reaccionar un diéster de ácido butenedioico con 1,4:3,6-dianhidrohexitol según el esquema de reacción siguiente:



En este caso, el grupo R del monómero (B1) formado es un grupo alquilo.

25 La proporción molar diéster: 1,4:3,6-dianhidrohexitol va ventajosamente de 1,5: 1 a 100: 1, preferentemente de 2:1 a 5: 1, por ejemplo es próximo de 3: 1.

Según una tercera variante, el monómero (B1) se obtiene mediante una reacción de esterificación que comprende una etapa de semi-éster de ácido butenedioico con 1,4:3,6-dianhidrohexitol según el esquema de reacción siguiente:



En este caso, el grupo R del monómero (B1) formado es un grupo alquilo.

La proporción molar semi-éster: 1,4:3,6-dianhidrohexitol va ventajosamente de 1,5: 1 a 100: 1, preferentemente de 2: 1 a 5: 1, por ejemplo es cercano a 3: 1.

- 5 Esta tercera variante permite obtener muy fácilmente el monómero (B1), y esto con un excelente rendimiento. Constituye, por lo tanto, una variante muy preferida.

La descripción del procedimiento de fabricación de esta variante muy preferida se detalla a continuación.

- 10 Se puede preparar el semi-éster por reacción de ácido butenodioico o de anhídrido maleico con un monoalcohol, en particular un monoalcohol primario o secundario. Este monoalcohol puede comprender de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6. Este monoalcohol está, preferentemente, saturado. Se puede seleccionar entre el metanol, el etanol, los isómeros del propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, ocatol, nonanol y decanol. El alcohol es preferentemente un alcohol primario lineal.

Se puede formar este semi-éster haciendo reaccionar en exceso el monoalcohol con un ácido butenodioico o el anhídrido maleico, por ejemplo utilizando el monoalcohol como disolvente de la reacción.

- 15 Esta reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, bajo presión reducida. El reactor está generalmente equipado de un medio de agitación.

- 20 La etapa de esterificación se puede realizar en un reactor, cuya presión en el interior de este va de 0,5 a 1,1 bar, preferentemente está a presión atmosférica. A fin de llevar a cabo la reacción de esterificación, el reactor está equipado de un medio de eliminación del agua producida durante la reacción a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el monómero (B1). Puede tratarse, por ejemplo, de un aparato Dean Stark coronado de un refrigerante. El reactor está generalmente equipado de un medio de agitación.

- 25 La reacción de esterificación se puede realizar en disolvente, en particular en un tolueno o xileno. La temperatura en el medio de reacción está preferentemente comprendida entre 110°C y 130°C. Preferentemente, la reacción se realiza en presencia de catalizador ácido, por ejemplo de ácido para-tolueno sulfónico. Las cantidades en catalizador podrán adaptarse por el experto en la materia. A título de ejemplo, para el ácido paratolueno sulfónico, las cantidades en catalizador pueden ir de 0,1 a 2 moles de catalizadores por mol de dianhidrohexitol.

En el caso en el que la reacción se realiza en un disolvente, el procedimiento de fabricación del monómero (B1) comprende clásicamente una etapa ulterior de evaporación del disolvente, por ejemplo bajo presión reducida. Se obtiene al final de esta etapa un bruto de reacción que comprende el monómero (A).

- 30 El procedimiento de fabricación del monómero (B1) puede también comprender una etapa de lavado del bruto de reacción formado durante la etapa de evaporación. Esta etapa de lavado puede realizarse con la ayuda de una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio y/o de una solución de cloruro de sodio. El monómero (B1) se encuentra en la fase orgánica. Se puede eventualmente diluir el bruto de reacción en bajas cantidades de disolvente, por ejemplo de diclorometano, a fin de facilitar la etapa de lavado.

- 35 Después de la etapa de lavado, se puede realizar una etapa de secado de la fase orgánica, por ejemplo con la ayuda de sulfato de magnesio anhidro.

Al final del procedimiento, se puede obtener un monómero o una mezcla de monómeros (B1).

- 40 En el caso en el que se obtiene una mezcla de monómeros (B), se puede realizar una separación de estos diferentes monómeros, por ejemplo por destilación, antes de que sean utilizados como se explica a continuación en la descripción.

Es asimismo posible utilizar directamente la mezcla de monómeros (B1) sin etapa de separación.

- 45 Según otra variante, la composición puede comprender además del monómero (A), un monómero (B) portador de dos funciones maleato y/o fumarato, diferentes del monómero (B1). Preferentemente, la composición según esta otra variante, comprende además del monómero (A), un monómero (B) portador de dos funciones maleato y/o fumarato, diferente del monómero (B1).

En efecto, ya se conocen, y/o están disponibles comercialmente y se pueden utilizar otros monómeros (B) portadores de dos funciones maleato y/o fumarato.

Puede tratarse en particular de un monómero (B2) que comprende al menos dos funciones maleato y/o fumarato de fórmula general:



en la que

R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo maleato (-O-C(O)-CH=CH-C(O)-OR en configuración cis) y el grupo fumarato (-O-C(O)-CH=CH-C(O)-OR en configuración trans), representando R, de manera independiente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono y el átomo de hidrógeno;

10 X_C representa una cadena lineal acíclica larga de al menos 2 átomos, seleccionada preferentemente entre:

- una cadena alquilo lineal de C2 a C30, eventualmente sustituida con uno o varios grupos seleccionados entre los grupos alquilo, hidroxialquilo, hidroxilo, cetona, alquiloxi,

- una cadena de tipo éter, en particular polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG) y poliéter fluorado;

15 - las cadenas de tipo polisiloxano, en particular polidimetilsiloxano (PDMS),

- las cadenas de tipo polidieno, en particular poliisopreno y polibutadieno, y

- las cadenas de tipo poliéster alifático o semi-alifático de baja temperatura de transición vítrea, como por ejemplo la poli ϵ -caprolactona.

20 Por baja temperatura de transición vítrea, se entiende generalmente una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C, ventajosamente inferior a -20°C y preferiblemente inferior a -35°C.

La introducción de este tipo de monómero (B2) en la composición según la invención es ventajosa, ya que permite modular la distancia entre los nudos de reticulación de la cadena y así adaptar las propiedades de la red reticulada a las necesidades.

25 El monómero (B2) es preferentemente un derivado maleico o fumárico de poliéter (PEG/PPG o PTMG) o de poliéter alifático (poli ϵ -caprolactona por ejemplo).

El monómero (B2) puede presentar una masa que va de 200 a 8000 g.mol⁻¹, preferiblemente de 300 a 4000 g.mol⁻¹.

La composición según la invención puede contener, además del monómero (A), una mezcla de monómeros (B1) y (B2) descritos anteriormente.

30 La composición puede comprender, además del monómero (A) y el monómero (B), un eventual monómero (C) portador de dos funciones éter vinílico y/o alílico de fórmula general:



en la que

R_3 y R_4 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo alilo (-CH₂-CH=CH₂) y el grupo vinilo (-CH=CH₂);

35 y X_B representa un átomo, preferentemente un átomo de oxígeno, o una cadena lineal acíclica larga de al menos 2 átomos, seleccionada preferentemente entre:

- una cadena alquilo lineal de C2 a C30, eventualmente sustituida con uno o varios grupos seleccionados entre los grupos alquilo, hidroxialquilo, hidroxilo, cetona, alquiloxi,

- una cadena de tipo éter, en particular polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicol (PTMG) y poliéter fluorado;

40 - las cadenas de tipo polisiloxano, en particular polidimetilsiloxano (PDMS),

- las cadenas de tipo polidieno, en particular poliisopreno y polibutadieno, y

- las cadenas de tipo poliéster alifático o semi-alifático de baja temperatura de transición vítrea, como por ejemplo la poli ϵ -caprolactona.

El monómero (C) es preferentemente un monómero cuyo X_B es una cadena poliéter o poliéster alifático.

El monómero (C) puede presentar una masa molar que va de 200 a 8000 g.mol⁻¹, preferiblemente de 300 a 4000 g.mol⁻¹.

Preferiblemente, la relación molar de (A+C)/(B) está comprendida entre 30/70 y 70/30, más preferiblemente aún entre 55/45 y 45/55.

- 5 El número total de moles de (A) puede ser superior al 20% en mol, preferiblemente superior al 50% en moles, más preferiblemente aún superior al 80% en moles de la suma de (A) y (C). Cuanto más grande sea esta proporción, más rica en materia de base biológica será la composición obtenida, lo que presenta una ventaja con respecto a las composiciones actualmente existentes a base de derivados petrolíferos.

- 10 La composición según la invención puede comprender además otro monómero, monómero (D), diferente de los monómeros (A) y (B) y eventualmente del monómero (C), copolimerizables con estos últimos.

El monómero (D) es un monómero susceptible de reaccionar con los monómeros (A), (B) y (C) que comprende al menos una función promotora de adhesión.

Una función promotora de adhesión es una función química susceptible de establecer unos enlaces químicos o físicos fuertes o débiles con la superficie de un sustrato.

- 15 Preferentemente, la función promotora de adhesión se puede seleccionar entre la función ácido carboxílico, en particular las funciones acrílica o metacrílica, las funciones que comprenden al menos un átomo de fósforo en forma ácida o éster, las funciones etoxi- o metoxi-silano o las funciones silanol.

- 20 Este monómero (D) puede ser el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfórico y de éster de ácido fosfórico, los compuestos insaturados alcoxilanos, los compuestos insaturados portadores de la función silanol.

Según una variante, el monómero (D) comprende eventualmente, además, una función seleccionada entre la función maleato, la función fumarato, la función éter vinílico y la función éter alílico.

El monómero (D) puede representar del 0 al 20%, preferiblemente del 1 al 15%, más preferiblemente del 1,5 al 10% y aún más preferiblemente del 1,7 al 5% en peso de la composición según la invención.

- 25 La composición según la invención puede comprender además otro monómero (E), diferente de los monómeros (A) y (B) y del eventual monómero (C) y/o (D), copolimerizables con estos últimos.

- 30 El monómero (E) puede ser en particular un monómero que comprende una sola función seleccionada entre la función maleato, la función fumarato, la función éter vinílico y la función éter alílico, empleado como limitador de cadenas, lo que permite modular las propiedades del polímero obtenido, en particular su resistencia a la abrasión y al choque. Esta modificación de las propiedades está permitida ya que el limitador de cadena permite disminuir la densidad de nudos de reticulación del polímero obtenido.

El monómero (E) puede representar del 0 al 50%, preferiblemente del 1 al 25%, más preferiblemente del 2 al 15% y aún más preferiblemente del 2,5 al 5% en peso de la composición según la invención.

La composición según la invención puede comprender, además, un cebador de polimerización.

- 35 En la presente invención, el término "cebador de polimerización" designa cualquier agente químico capaz de iniciar la reacción de polimerización de los monómeros presentes en la composición.

Preferiblemente, el cebador es un cebador radicalario. Este cebador puede ser un fotocebador o un cebador térmico. El cebador es preferentemente un fotocebador.

- 40 Los cebadores térmicos preferidos para la presente invención se pueden seleccionar del grupo constituido por los peróxidos orgánicos, tales como el benzoil peróxido, el metil-ciclo-hexanona peróxido, el cumenohidroperóxido, el diisopropilbenceno peróxido, el di-t-butil peróxido, el peroxibenzoato de t-butilo, el peroxicarbonato de diisopropilo y el monocarbonato de t-butilperoxiisopropilo, y por los compuestos azoico, tales como el 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AIBN).

- 45 Los fotocebadores preferidos para la presente invención se pueden seleccionar del grupo constituido por las cetonas aromáticas, tales como la benzofenona, los compuestos aromáticos, tales como el antraceno, el q-clorometilnaftaleno y el difenilsulfido, y los compuestos azufrados, tales como el tiocarbamato. En particular, el fotocebador se puede seleccionar entre los fotocebadores activados por irradiación UV, por ejemplo los del grupo constituido por: la acetofenona, la acetofenona el bencilcetal, la 1-hidroxiciclohexil fenilcetona, la 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, la xantona, la fluorenona, el benzaldehído fluoreno, la trifenilamina, el carbazol, el 3-metil-acetofenona, la 4-cloro-benzofenona, la 4,4'-metoxi-benzofenona, la 4,4'-diamino-benzofenona, el benzoinpropiléter, el benzoinetiléter, la bencilmetil 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, la tioxantona, la dietil-tioxantona, la 2-isopropil-tioxantona, la 2-clorotioxantona, la 2-metil-

1-[4-(metil-tio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, la 2-bencil-2-dimetil-amino-1-(4-morfolino-fenil)-butan-1,4-(2-hidroxietoxi)-fenil-(2-hidroxi-2-propil)cetona, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil-fosfina, el óxido de bis-(2,6-metoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentil fosfina, y la oligo-(2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilfenil)fenil)-propanona).

5 Unos fotocebadores de polimerización disponibles en el comercio son, por ejemplo, los productos Irgacure® 184, 369, 651, 500, 819, 907, 784, 2959, CGI 1700, CGI 1750, CGI 1850 y CG24_61, Darocur® 1116 y 1173, y Lucirin® TPO de BASF, el producto Uvecril P36 de UCB, y los productos Esacure KIP 150, KIP 65LT, KIP 100F, KT37, KT55, KTO46 y KIP75/B de Fratelli Lamberti.

El cebador de polimerización puede consistir en una mezcla de varios cebadores de polimerización, por ejemplo en una mezcla de un cebador térmico y de un fotocebador.

10 La cantidad másica de cebador se podrá adaptar por el experto en la materia. Esta cantidad másica puede ir del 0,01 al 20%, preferiblemente de 1 a 15% de la masa total de los monómeros (A), (B), (C), (D) y (E).

15 La composición puede también comprender al menos un agente de esparcimiento que tiene por función permitir, antes de la reticulación, un buen esparcimiento de la composición cuando se aplica sobre el sustrato. El agente de esparcimiento puede ser particularmente útil para la formación de revestimientos, en particular cuando el monómero (B) y/o (C) es un monómero de tipo oligomérico, es decir que comprende varias unidades repetitivas, ya que estos monómeros oligoméricos pueden hacer más difícil la aplicación de la composición según la invención sobre el sustrato.

20 La composición puede también comprender otros constituyentes no copolimerizables con los monómeros de la composición. Puede tratarse, por ejemplo, de inhibidores de polimerización, de colorantes o de pigmentos, de opacificantes o de aditivos de protección térmica o ultravioleta, unos agentes antibacterianos, anti-suciedad o fúngicos. Preferentemente no obstante, la composición según la invención comprende menos del 5%, más preferiblemente menos del 2% en peso de estos otros constituyentes.

25 Una ventaja de la invención es que la composición se puede fabricar a partir de los monómeros (A), (B) y de los eventuales monómeros (C), (D) y/o (E) justo antes de la etapa de reticulación. Así, los monómeros conservados separadamente guardan una excelente estabilidad temporal.

La composición según la invención se puede obtener mezclando los monómeros (A) y (B), así como unos eventuales monómeros (C), (D) y/o (E), y eventuales otros constituyentes no copolimerizables.

30 Como se ha indicado anteriormente, la composición según la invención puede comprender unos inhibidores de polimerización. Sin embargo, en ausencia de cebador en la composición, el inhibidor no es necesario para poder conservar la composición. Por el contrario, cuando la composición contiene el cebador, se preferirá añadir a la composición tal inhibidor.

Esta composición se presenta ventajosamente en forma líquida a temperatura ambiente. La viscosidad de la composición puede ir hasta 15000 poises a 25°C.

35 La composición según la invención, en particular cuando no contiene cebador, se puede conservar durante varios meses en ausencia de luz a una temperatura máxima de 25°C sin presentar signos de degradaciones o de reticulación.

La composición se puede utilizar para la fabricación de polímeros reticulados. Estos polímeros reticulados se pueden formular para unas aplicaciones de cualquier tipo. Puede tratarse, por ejemplo, de resinas de materiales compuestos que comprenden la composición según la invención y de refuerzos (cargas o fibras).

40 En particular, esta composición se puede utilizar ventajosamente para la fabricación de revestimientos sobre sustratos. Por "revestimiento" se entiende, en la presente invención, cualquier tipo de capa de bajo grosor aplicada sobre un sustrato, sea cual sea la función de esta capa. Puede tratarse por ejemplo de revestimientos protectores, decorativos, o de tratamiento de superficie. Las películas, los barnices y las pinturas pertenecen a los revestimientos en el sentido de la presente invención.

45 El sustrato sobre el cual se aplica el revestimiento en la presente invención puede ser de cualquier tipo. Puede tratarse en particular de sustratos de madera, de metal, de plástico, de vidrio o de papel.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de un revestimiento polímero sobre un sustrato que comprende las etapas siguientes:

50 - el depósito sobre el sustrato de una capa de la composición según la invención tal como se ha descrito anteriormente, después

- la reticulación de la composición.

El depósito de la composición se puede realizar según cualquier medio conocido por el experto en la materia, por

ejemplo por inmersión, por revestimiento centrífugo, por "hand coater", por "tape casting" o por pulverización. El grosor de la capa depositada se ajusta en función del grosor del revestimiento que se desea obtener. El grosor de la capa depositada puede estar, por ejemplo, comprendido entre 100 nm y 2 mm. Preferentemente, la capa tiene un grosor uniforme, a fin de obtener un revestimiento final uniforme.

- 5 La reticulación de la composición se realiza por activación del cebador de polimerización. Esta activación varía en función del tipo de cebador contenido en la composición. La duración y las condiciones de la etapa de activación del cebador de polimerización dependen esencialmente de la naturaleza y de la concentración de los monómeros y del cebador en la composición, y el experto en la materia sabrá adaptar estos parámetros según el caso.

- 10 Según un modo de realización preferido, el cebador de polimerización es un fotocebador, y la activación de este fotocebador se obtiene exponiendo la capa de composición depositada sobre el sustrato a una irradiación, en particular una irradiación UV. Preferentemente, la irradiación se efectúa de manera igual sobre el conjunto de la capa de composición depositada sobre el sustrato.

- 15 La activación del cebador de polimerización permite iniciar la reacción de polimerización de los monómeros (A) y (B) entre sí, así como otros monómeros reactivos eventualmente presentes, en particular los eventuales monómeros (C), (D) y (E) descritos anteriormente. Los monómeros (A) y (B) polimerizan según un sistema de tipo receptor-donante.

El cebador puede estar ya presente en la composición o añadido justo antes del depósito de la composición sobre la superficie a revestir.

- 20 El cebador se añade preferentemente añadido justo antes del depósito de la composición sobre la superficie a revestir.

Unas etapas adicionales son posibles como un recocido del revestimiento o un procedimiento de tratamiento con llama del soporte antes de la aplicación de la composición, pero estas etapas no son obligatorias para realizar el procedimiento según la invención.

- 25 Este procedimiento permite obtener un revestimiento polímero que presenta unas propiedades interesantes. En particular, los revestimientos obtenidos pueden presentar al menos una de las propiedades siguientes:

- una buena transparencia;

- un índice de refracción débil;

- una dureza elevada;

- una buena adhesión al sustrato;

- 30 - una buena resistencia a la abrasión;

- una buena resistencia química, a los disolventes por ejemplo al agua, pero también a las bases y a los ácidos;

- un brillo elevado;

- una buena resistencia al impacto.

- 35 Así, los revestimientos obtenidos que son también objetos de la presente invención, poseen unas propiedades al menos tan buenas, si no mejores que unos revestimientos actualmente disponibles, pero presentan la ventaja de obtenerse fácilmente a partir de materiales de base biológica.

La invención se entenderá mejor a la luz de los ejemplos no limitativos y puramente ilustrativos siguientes.

EJEMPLOS

Monómero (A)

- 40 - diviniléter de isosorbida, obtenido a partir de isosorbida según el protocolo descrito en Zhurnal Obshchei Khimii, 1972, 42(10), p 2302-2303 por adición de acetileno.

- dialil éter de isosorbida, obtenido a partir de isosorbida según el protocolo descrito en Zhurnal Obshchei Khimii, 1972, 42(10), p 2302-2303 por síntesis de tipo Williamson con el bromuro de alilo.

Síntesis del monómero (B1)

- 45 Síntesis del semi-éster maleico de etilo

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, provisto de

un sistema de agitación con barra imantada, 5,45 g de anhídrido maleico (0,56 mol), disuelto en etanol absoluto (350 ml). Se agitó la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el etanol bajo presión reducida. Se obtuvieron 8 g del producto en forma de un líquido incoloro (rendimiento del 99%).

5 Síntesis del di(maleato de etilo)isosorbida

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, equipado con un sistema de control de la temperatura del baño, de un sistema de agitación con barra imantada y de un aparato de Dean Stark coronado de un refrigerante, 1,7 g de isosorbida (0,012 mol) disueltos en 100 ml de tolueno, después 5 g de semi-éster maleico de etilo (3 equivalentes molares con respecto a la isosorbida) y 1 g de ácido *para*-toluenosulfónico. Se calentó la mezcla a reflujo total durante 24 horas. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el tolueno bajo presión reducida, después se lavó tres veces con una solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de agua salada saturada. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvieron 4,3 g de producto en forma de aceite amarillento (mezcla que contiene el monómero (mayoritario) y oligómeros) (rendimiento 93%).

Síntesis de los monómeros (B2)

Síntesis del di(maleato de etilo) de 1,4-butanediol

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, equipado con un sistema de control de la temperatura del baño, de un sistema de agitación con barra imantada y de un aparato de Dean Stark coronado de un refrigerante, 5 g de 1,4-butanediol (0,056 mol) después 20 g de semi-éster maleico de etilo (2,5 equivalentes molares con respecto al dietilenglicol), 1 g de ácido *para*-toluenosulfónico y 200 ml de tolueno. Se calentó la mezcla a reflujo total durante 24 horas. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el tolueno bajo presión reducida, después se lavó tres veces con una solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de agua salada saturada. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvieron 14,3 g de producto en forma de aceite (mezcla que contiene el monómero (mayoritario) y oligómeros) (rendimiento 75%).

Síntesis del di(maleato de etilo) de dietilenglicol

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, equipado con un sistema de control de la temperatura del baño, de un sistema de agitación con barra imantada y de un aparato de Dean Stark coronado de un refrigerante, 5 g de dietilenglicol (0,047 mol) después 17 g de semi-éster maleico de etilo (2,5 equivalentes molares con respecto al dietilenglicol), 0,9 g de ácido *para*-toluenosulfónico y 400 ml de tolueno. Se calentó la mezcla a reflujo total durante 24 horas. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el tolueno bajo presión reducida, después se lavó tres veces con una solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de agua salada saturada. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvieron 15,8 g de producto en forma de aceite (mezcla que contiene el monómero (mayoritario) y oligómeros) (rendimiento 94%).

Síntesis del di(maleato de etilo) de polietilenglicol

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, equipado con un sistema de control de la temperatura del baño, de un sistema de agitación con barra imantada y de un aparato de Dean Stark coronado de un refrigerante, 15,0 g de polietilenglicol ($M_n \approx 600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (0,025 mol), después 15,0 g de semi-éster maleico de etilo (4 equivalentes molares con respecto al polietilenglicol), 0,5 g de ácido *para*-toluenosulfónico y 200 ml de tolueno. Se calentó la mezcla a reflujo total durante 24 horas. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el tolueno bajo presión reducida, después se lavó tres veces con una solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de agua salada saturada. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvieron 15,3 g de producto en forma de aceite incoloro (rendimiento 73%).

Síntesis del di(maleato de etilo) de poli ϵ -caprolactona-diol

Se introdujeron en un reactor de una capacidad de 250 ml, calentado por un baño de aceite de silicona, equipado con un sistema de control de la temperatura del baño, de un sistema de agitación con barra imantada y de un aparato de Dean Stark coronado de un refrigerante, 15,0 g de poli ϵ -caprolactona-diol ($M_n \approx 530 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (0,028 mol), después 10 g de semi-éster maleico de etilo (2,5 equivalentes molares con respecto al poli ϵ -caprolactona-diol), 0,5 g de ácido *para*-toluenosulfónico y 200 ml de tolueno. Se calentó la mezcla a reflujo total durante 24 horas. Se siguió el avance de la reacción por RMN ¹H (CDCl₃). Se evaporó el tolueno bajo presión reducida, después se lavó tres veces con una solución de hidrogenocarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de agua salada saturada. Se secó la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvieron 19,5 g de producto en forma de aceite blanquecino (rendimiento 85%).

ES 2 645 645 T3

Monómero (C):

- diviniléter de 1,4-butanodiol (Aldrich)
- dialiléter (Aldrich)

Monómero (D): ácido metacrílico (Aldrich)

5 Cebador: Darocur® 1173(BASF)

Agente de esparcimiento: copolímero de éster acrílico Perenol® F40 (BASF)

1. Preparación de composiciones reticulables

a. Composiciones según la invención:

10 Se han preparado unas composiciones según la invención mezclando los compuestos en las proporciones en gramos indicadas en la tabla siguiente:

	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7	C.8
Monómero (A):								
- diviniléter de isosorbida				10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
- dialiléter de isosorbida	10,0	10,0	10,0					
Monómero (B1):								
- di(maleato de etilo) isosorbida	17,6			20,1				
Monómero (B2):								
- dimaleato de 1,4-butanodiol					17,3			
- dimaleato de dietilenglicol						18,1		
- dimaleato de polietilenglicol		37,0					42,5	
- dimaleato de poli ε-caprolactona diol			35,8					41,1
Monómero (C):								
- diviniléter de 1,4-butanodiol								
- dialiléter								
Monómero (D):								
- ácido metacrílico		4,7	4,6				5,3	5,1
Cebador: Darocur®								
1173	0,7	0,7	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente de esparcimiento:								
Perenol® F40		4,7	4,6				5,3	5,1

Las mezclas se homogenizan después por agitación y baño ultrasónico.

b. Composiciones no conformes a la invención, a título comparativo:

15 Se han preparado unas composiciones no-conformes a la invención (CP) mezclando los compuestos en las proporciones indicadas en la tabla siguiente:

ES 2 645 645 T3

	CP.1	CP.2	CP.3	CP.4	CP.5	CP.6	CP.7
Monómero (A):							
- diviniléter de isosorbida							
- dialiléter de isosorbida	10,0						
Monómero (B1):							
- di(maleato de etilo) isosorbida		39,8			28,0		
Monómero (B2):							
- dimaleato de 1,4-butanodiol							
- dimaleato de dietilenglicol						25,2	
- dimaleato de polietilenglicol			84,2				
- dimaleato de poli s-caprolactona diol				81,4			57,3
Monómero (C):							
- diviniléter de 1,4-butanodiol					10,0	10,0	10,0
- dialiléter		10,0	10,0	10,0			
Monómero (D):							
- ácido metacrílico			9,4	9,1			6,7
Cebador:							
Darocur® 1173	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
Agente de esparcimiento:			9,4	9,1			6,7
Perenol® F40							

Después, las mezclas se homogeneizaron por agitación y baño ultrasonido.

Se ha preparado también una composición (CP 8) conforme a la enseñanza del ejemplo 9 de la solicitud WO 2011/048739. Así, se han mezclado 10 g de dimetacrilato de isosorbida a 0,1 g de cebador (Darocur® 1173).

5 2. Ensayo de conservación de las composiciones

El di(maleato de etilo) isosorbida (DMEI), el divinil éter de isosorbida (DVEI), el dialil éter isosorbida (DAEI), las composiciones según la invención mencionadas anteriormente, salvo que no comprendan cebador así como la composición a base de dimetacrilato isosorbida tal como se ha descrito anteriormente, salvo también que no comprende cebador, se han sometido al ensayo de almacenamiento siguiente:

- 10 Se colocan unas muestras en las mismas condiciones durante 15 días en un desecador en atmósfera anhidra. Al final de estos 15 días, se determina por espectroscopía FT-IR el porcentaje de conversión (TC) de la muestra, expresado en porcentaje (%).

Cuanto más débil sea este porcentaje, mejor será la capacidad al almacenamiento de la muestra.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Muestra	DMEI	DVEI	DAEI	C1	C4	CP8
TC (%)	0%	0%	0%	1%	1%	10%

15

Se observa que la estabilidad al almacenamiento de las composiciones según la invención (C1 y C4) es muy superior a la de la composición descrita en la solicitud WO 2011/048739 (CP8).

Ahora bien, si la composición ya ha reaccionado parcialmente, esto puede plantear problemas de moldeado del polímero reticulado, y particularmente cuando se desea formar un revestimiento.

5 Por otro lado, cuando los productos de la composición se almacenan por separado, son perfectamente estables (no se observa ninguna conversión). Así, se puede fabricar fácilmente la composición que comprende los diferentes monómeros así como el cebador justo antes de efectuar la reticulación.

3. Realización de los revestimientos sobre un soporte de acero.

Se han utilizado los soportes siguientes: lámina Q-Lab de tipo Q-panel acero laminado 76x152 mm.

Se depositó una fina capa de composición reticuable tal como se ha descrito anteriormente (parte 2) a fin de recubrir toda la superficie del soporte con el mínimo de composición.

10 Los soportes así recubiertos se depositaron después sobre la cinta transportadora de un banco UV (Fusion UV Sistem, Inc®, modelo LC6E – lámpara de vapor de mercurio de tipo H (FUSION F300S)- 200nm-600nm - 120 W.cm⁻² – algunos segundos de exposiciones) a fin de proceder a la polimerización o la reticulación.

Para cada una de las composiciones, se han realizado 5 pasos a 15 cm/s bajo la lámpara UV. Se obtuvieron así unos revestimientos de un grosor de 150 μm.

15 4. Caracterización/evaluación de las propiedades de los revestimientos así obtenidos

Se determina el porcentaje de conversión (TC) expresado en porcentaje (%) por espectroscopia FT-IR después de 2 minutos de irradiación UV (240-450 nm) a 350 mW.cm⁻².

La temperatura de transición vítrea (Tg) expresada en grados Celsius (°C) se midió por calorimetría diferencial de barrido (2 pasos de -100°C a 200°C, 15°C.min⁻¹).

20 La temperatura de degradación al 10% de pérdida de masa (Td₁₀) expresada en grado Celsius (°C) se ha medido por análisis termogravimétrico (25°C a 600°C, 10°C.min⁻¹ bajo aire).

Los porcentajes de hinchamiento (en porcentaje %) se calcularon en el tetrahidrofurano (TG_{THF}) ($TG = (m_{abs} - m_i) / m_i$).

El porcentaje de insolubilidad (en porcentaje %) se calculó en el diclorometano (TI_{DCM}) ($TI = m_{sec} / m_i$).

25 Los módulos de elasticidad (E') y de pérdida (E'') expresados en MPa así como el porcentaje de amortiguamiento (tan δ) se midieron por análisis mecánica dinámica (a fuerza impuesta de -80°C a 30°C).

Comp.	TC (%)	Tg (°C)	Td ₁₀ (°C)	TG (%) (THF)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E'' (MPa)	Tan δ
C 1	58		333					
C.2	NM	-26	285					
C.3	NM	-50	330					
C.4	67		320					
C.5	84		330					
C.6	78		325					
C.7	81	-53	339	12 ± 1	92 ± 3	45,9	4,9	0,11
C.8	88	-44	324	19 ± 2	97 ± 1	23,0	4,7	0,20
CP 1	13		NM					
CP 2	40	36	268					
CP 3	NM	-29	225					
CP 4	NM	-55	316					
CP 5	82		296					
CP 6	87		300					

ES 2 645 645 T3

Comp.	TC (%)	Tg (°C)	Td ₁₀ (°C)	TG (%) (THF)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E" (MPa)	Tan δ
CP 7	82	-36	319	18 ± 0,5	97 ± 1	53,9	13,6	0,25
CP 8	60	42	266	0	100± 0,2			
(NM: no medido)								

5 El bajo porcentaje de conversión del polímero obtenido de la composición CP1 muestra que el único monómero (A) no es suficiente para obtener un revestimiento satisfactorio. Es necesario asociar este monómero (A) a un monómero (B) portador de dos funciones maleato, como lo muestran los porcentajes de conversión muy superiores de las composiciones según la invención (C1 y C4 a C8).

De manera general, como lo muestran las mediciones de Td₁₀ que figuran en la tabla, los revestimientos de las composiciones según la invención presentan una resistencia térmica superior a los revestimientos obtenidos a partir de composiciones similares en las que el monómero (A) se sustituye por otro monómero portador de dos funciones vinilo o alilo.

10 Por otro lado, todos los polímeros obtenidos a partir de las composiciones según la invención presentan una resistencia térmica superior al polímero obtenido a partir de la composición comparativa CP8 a base de dimetacrilato de isosorbida representativa de la enseñanza de la solicitud WO 2011/048739.

Se han efectuado también unos ensayos de adhesión, de deformación y de abrasión.

15 Los ensayos de adhesión sobre una superficie de acero de tipo Q-panel se han efectuado según la norma ASTM D3359-09 "Standard test methods for measuring adhesion by tape test".

Los ensayos de deformación se han efectuado según la norma ASTM D2794-10 "Standard test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact)".

Los ensayos de abrasión se han efectuado según la norma ASTM D4060-10 "Standard test method for abrasion of resistance of organic coatings by the Taber abraser".

Composición	Adhesión sobre metal	Resistencia a la deformación	Abrasión (índice de desgaste)
C.8	4	100%	1220
CP. 7	4	100%	2400
CP 8	2	<10%	700

20 Estos resultados muestran que se pueden obtener a partir de las composiciones según la invención unos revestimientos que presentan una excelente adherencia a los sustratos, en particular a los sustratos metálicos.

Por otro lado, las propiedades de abrasión son muy buenas, parecidas a las de las composiciones a base de metacrilato de isosorbida, mientras que la resistencia a la deformación es excelente.

25

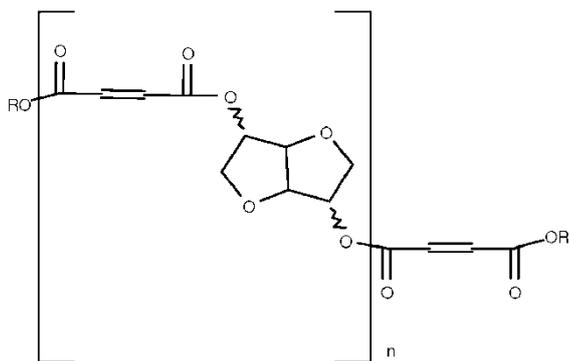
REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de dos funciones éter vinílico y/o alílico; y
- un monómero (B) portador de dos funciones maleato y/o fumarato.

5 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el monómero (A) se selecciona entre el diviniléter de isosorbida, el dialiléter de isosorbida o una mezcla de diviniléter de isosorbida y de dialiléter de isosorbida.

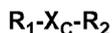
3. Composición según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el monómero (B) es un monómero derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (B1) que responde a la fórmula química siguiente:



10 en la que n va de 1 a 5 y R representa, de manera independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo preferentemente que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que el monómero (B) se selecciona entre el dimaleato de isosorbida (B1a), el di(maleato de alquil)isosorbida (B1a), el difumarato de isosorbida (B1b), el di(fumarato de alquil)isosorbida (B1b), o una mezcla de estos compuestos.

15 5. Composición según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el monómero (B) es un monómero (B2) que comprende al menos dos funciones maleato y/o fumarato de fórmula general:



en la que

20 R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo maleato y el grupo fumarato, representando R, de manera independiente, un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono y el átomo de hidrógeno;

X_C representa una cadena lineal acíclica larga de al menos 2 átomos, seleccionada preferentemente entre:

- una cadena alquilo lineal de C2 a C30, eventualmente sustituida con uno o varios grupos seleccionados entre los grupos alquilo, hidroxialquilo, hidroxilo, cetona, alquiloxi,

- una cadena de tipo éter, en particular polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y poliéter fluorado;

25 - las cadenas de tipo polisiloxano, en particular polidimetilsiloxano

- las cadenas de tipo polidieno, en particular poliisopreno y polibutadieno, y

- las cadenas de tipo poliéster alifático o semi-alifático de baja temperatura de transición vítrea.

6. Composición según la reivindicación 5, en la que el monómero (B2) es un derivado maleico o fumárico de poliéter o de poliéster alifático.

30 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo la composición además un monómero (C), diferente de los monómeros (A) y (B), copolimerizable con estos últimos, portador de dos funciones éter vinílico y/o alílico de fórmula general:



en la que

R_3 y R_4 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo alilo y el grupo vinilo;

y X_B representa un átomo, preferiblemente un átomo de oxígeno, o una cadena lineal acíclica larga de al menos 2 átomos, seleccionada preferiblemente entre:

- 5 - una cadena alquileo lineal de C2 a C30, eventualmente sustituida con uno o varios grupos seleccionados entre los grupos alquilo, hidroxialquilo, hidroxilo, cetona, alquiloxi,
- una cadena de tipo éter, en particular polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y poliéter fluorado;
- las cadenas de tipo polisiloxano, en particular poldimetilsiloxano,
- las cadenas de tipo polidieno, en particular poliisopreno y polibutadieno, y
- 10 - las cadenas de tipo poliéster alifático o semi-alifático de baja temperatura de transición vítrea, como por ejemplo la poli ϵ -caprolactona.
8. Composición según la reivindicación 7, en la que el monómero (C) es un monómero para el cual X_B es una cadena poliéter o poliéster alifática.
- 15 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación molar de (A+C)/(B) está comprendida entre 30/70 y 70/30, más preferiblemente aún entre 55/45 a 45/55.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el número total de moles de (A) puede ser superior al 20% en moles, preferiblemente superior al 50% en moles, más preferiblemente aún superior al 80% en moles de la suma de (A) y (C).
- 20 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo la composición además un monómero (D) diferentes de los monómeros (A) y (B) y del eventual monómero (C), copolimerizable con estos últimos, susceptible de reaccionar con los monómeros (A), (B) y (C) que comprenden al menos una función promotora de adhesión.
- 25 12. Composición según la reivindicación 11, siendo el monómero (D) seleccionado entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfórico y de éster de ácido fosfórico, los compuestos insaturados alcoxisilanos, y los compuestos insaturados portadores de la función silanol.
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo la composición además otro monómero (E), diferente de los monómeros (A), (B), (C) y (D), copolimerizable con estos últimos y que comprende una sola función seleccionada entre la función maleato, la función gumarato, la función éter vinílico y la función éter alílico.
- 30 14. Procedimiento de fabricación de un revestimiento sobre un sustrato que comprende las etapas siguientes:
- el depósito sobre el sustrato de una capa de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, después
- la reticulación de la composición.
- 35 15. Revestimiento susceptible de obtenerse mediante el procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 14.