



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 698 075

51 Int. CI.:

C07C 229/12 (2006.01) C08F 20/20 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 04.10.2012 PCT/EP2012/069642

(87) Fecha y número de publicación internacional: 11.04.2013 WO13050487

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 04.10.2012 E 12769652 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 29.08.2018 EP 2763959

(54) Título: Compuestos amino sustituidos con polihidroxilos, polímeros que los contienen, y su uso

(30) Prioridad:

05.10.2011 US 201161543613 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **30.01.2019**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HORGAN, JAMES P.; KLANG, JEFFREY A.; HAZELL, THOMAS y HE, YUHONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Compuestos amino sustituidos con polihidroxilos, polímeros que los contienen, y su uso

20

30

35

La presente invención se refiere a compuestos amino polihidroxilo, reacciones de los mismos, productos de reacción y usos de los productos de reacción.

Los esfuerzos anteriores para incorporar compuestos amino que contienen hidroxilos múltiples, conocidos como amino glicol o amino azúcares, en sustancias de polímero han sido descritos por otros. Algunos ejemplos de tales compuestos son glucamina y alquil glucaminas, por ejemplo N-metil glucamina (NMG), glucosamina, alquil glucosamina y tri(hidroximetil) amino etano (THAM). Típicamente, esto se hace tratando de sintetizar monómeros reactivos funcionales de amino glicol que se pueden polimerizar o alternativamente modificando polímeros existentes para incorporar la funcionalidad de amino glicol. La ruta sintética más común es tratar de hacer reaccionar un amino glicol con funcionalidad epoxi en un monómero existente o un polímero funcional epoxi. El problema con tal ruta es que los amino glicol y los aminoazúcares son materiales típicamente cristalinos de alto punto de fusión con mala solubilidad en cualquier material diferente de agua o disolventes muy polares. Las etapas de modificación son típicamente ineficientes y difíciles de organizar sin un medio de reacción apropiado. También, en agua o disolventes polares, la polimerización por apertura de anillo de grupos epoxi es una reacción secundaria no deseada muy probable que compite con la apertura selectiva única de anillo deseada de epoxi por el grupo amino.

Otro método descrito para la síntesis de monómeros de aminoazúcares polimerizables es hacer reaccionar los grupos amino disponibles con cloruro de acriloilo para formar una estructura de acrilamida. El problema con este método es que el cloruro de acriloilo no se encuentra fácilmente disponible comercialmente y es un lacrimógeno extremadamente fuerte que es difícil y peligroso de almacenar y manipular.

Otro método para incorporar aminoazúcares en monómeros o polímeros reactivos es usar el grupo amino para neutralizar funciones de ácido carboxílico. En este caso, el aminoazúcar se incorpora iónicamente en sistemas que pueden proveer propiedades útiles para algunas aplicaciones pero no es óptimo para otras.

Ninguno de estos métodos es ideal o es el más deseable comercialmente en la práctica. Entre los métodos de la técnica anterior están los descritos en los documentos US 2010/0092782, US 2010/0129755, US 6.552.103 y US 7.094.349. Mathias, L.J et al en Macromolecules vol.37, n° 9 (2004) 3231-3238 describe aductos de Michael entre etanolamina, dietilenglicol amina, trietilenglicol amina, tetradecil amina, adamantanamina con metacrilato de 3-(acriloiloxi)-2-hidroxipropilo (AHM) y entre 1,6 hexano diamina con AHM.

Como es bien sabido por la técnica, los compuestos amino primarios y secundarios de bajo peso molecular, incluyendo compuestos de hidroxilamina que son líquidos o que tienen bajos puntos de fusión y son solubles en acrilatos, se pueden hacer reaccionar fácilmente en composiciones de acrilato por adición de Michael, a la insaturación alfa, beta de un monómero de acrilato multifuncional. Sin embargo, en la técnica anterior no se ha descrito un método libre de disolvente efectivo para hacer reaccionar aminoazúcares sólidos cristalinos que tienen puntos de fusión más altos y solubilidad aparente muy limitada o nula en materiales de acrilato funcionales con compuestos de acrilato. Existe una necesidad en la técnica por tales nuevos productos y un método de preparación haciendo reaccionar dichos compuestos amino hidroxilo múltiples cristalinos.

También existe una necesidad por composiciones de monómeros reactivos que se pueden usar como tensioactivos novedosos, preparación de adhesivos, selladores y revestimientos, que incluyen, sin limitarse, composiciones curables por UV.

Esta necesidad se aborda a través de la presente invención que comprende, en un aspecto, un compuesto que es el producto de reacción, preferiblemente, el producto de reacción de adición de Michael, de (A), un mono o poliacrilato de la fórmula R¹(Ac)n en donde R¹ es un radical orgánico, con valencia de acuerdo con n, que tiene al menos 2 átomos de carbono, Ac es un radical de acrilato de la fórmula CH₂=CHC(O)O- y n es de 2 a 16 ; con (B), una amina primaria o secundaria de la fórmula R²NHR³, en donde R² es un radical de polihidroxilo, particularmente, con al menos 2 y preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo y R³ es H o un radical orgánico que tiene al menos un átomo de carbono en donde B) se selecciona a partir de glucamina N- sustituida o no sustituida, glucosamina N- sustituida o no sustituida y tri(hidroximetil)aminometano (THAM) N-sustituido o no sustituido y en donde el producto de reacción es un producto de reacción de adición de Michael, dicho compuesto porta al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado a partir de al menos un grupo de acrilato de Ac residual y en donde la relación Ac/N-H es mayor que 1.

El compuesto es útil como, por ejemplo, una barrera de oxígeno, retardante de llama, floculante de polímero, tensioactivo y/o producto intermedio de alta funcionalidad hidroxilo. Tales productos intermedios se pueden homopolimerizar si incluyen una insaturación etilénica tal como los grupos metacrilato y se usan como revestimientos, resinas, selladores y adhesivos, por ejemplo. El compuesto se puede homopolimerizar, copolimerizar con otros monómeros o injertarse en otros polímeros mediante polimerización por radicales libres a través del grupo(s) de (meta)acrilato.

El compuesto de acuerdo con la invención se puede obtener por un método que comprende hacer reaccionar (A), un poliacrilato de la fórmula $R^1(Ac)_n$, en donde R^1 es un radical orgánico que tiene al menos 2 átomos de carbono, Ac es

un radical de acrilato de la fórmula CH₂=CHC(O)O- y n es de 2 a 16 ; con (B), una amina primaria o secundaria de la fórmula R²NHR³, en donde R² es un radical de polihidroxilo y R³ es H o un radical orgánico que tiene al menos un átomo de carbono, bajo condiciones de adición de Michael en ausencia de disolvente en donde el compuesto resultante es soluble en agua. Preferiblemente, la temperatura de reacción se mantiene debajo de aproximadamente 125°C, preferiblemente, de 60°C a menos de 125°C y, más preferiblemente, de 90°C a menos de 125°C mientras que se evita sustancialmente la polimerización por radicales libres.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Se ha descubierto que los aminoazúcares, como se definió anteriormente, que son sólidos cristalinos que tienen una solubilidad aparente muy limitada o nula en materiales funcionales de acrilato y, típicamente, tienen puntos de fusión mayores que las temperaturas donde los compuestos de acrilato tienen una estabilidad confiable y no se autopolimerizan, se pueden añadir de manera efectiva sin el uso de disolvente o agua, directamente en fracciones de acrilato en diacrilato, triacrilato, tetracrilato o superiores, así como mezclas de acrilato/metacrilato y otras composiciones de mezclas de acrilato/grupo funcional, probablemente a través de adición de Michael del grupo de nitrógeno básico al enlace doble de acrilato. Este método permite un método simple y económico para preparar acrilato polimerizable, (meta)acrilato u otras composiciones funcionales reactivas que contienen fracciones de aminoazúcar. Normalmente, estas composiciones son muy solubles en agua para el uso en composiciones acuosas o se pueden usar en varias aplicaciones por sí mismas o combinadas con otros componentes para hacer revestimientos, polímeros u otras composiciones curables con propiedades útiles.

Adicionalmente, los aminoazúcares, como se definió anteriormente, se pueden añadir directamente a compuestos de acrilato para producir productos finales que pueden ser útiles como tensioactivos reactivos novedosos o en aplicaciones de dispersión de agua. Además, los aminoazúcares se pueden añadir a compuestos de acrilato para preparar nuevos tipos de polioles con un contenido de hidroxilo potencialmente muy alto para controlar la reactividad o las propiedades en sistemas de cura tradicionales que usan componentes hidroxi.

En algunas realizaciones, un aminoazúcar (B) con un único grupo de amina secundario tal como NMG (N-metil glucosamina) que contiene un único protón reactivo se añade un equivalente por función de acrilato del compuesto (A). Los aminoazúcares con grupos amino secundarios múltiples o con grupos amino primarios pueden reaccionar con múltiples grupos equivalentes de acrilato. Mediante la selección de los componentes de aminoazúcar y acrilato apropiados, se puede diseñar una amplia gama de componentes o estructuras de polímero (tal como oligómeros y polímeros lineares tipo ABAB o estructuras gelificadas o estructuras en estrella, etc.). Como un simple ejemplo, el THAM (tri(hidroximetil)aminometano) tiene el potencial para preparar estructuras oligoméricas de repetición de tipo ABAB con diacrilatos.

El radical orgánico R¹ puede ser, en ciertas realizaciones, un grupo alquilo o alquilo sustituido que tiene de 4-20 átomos de carbono, particularmente, con una valencia de acuerdo con n;

R¹ también puede ser un radical derivado a partir de hidrocarburo cíclico y multicíclico no sustituido y sustituido, heterocíclicos no sustituidos y sustituidos, aromáticos no sustituidos y sustituidos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el R¹ incluye uno o más grupos polimerizables por radical libre (o radicalmente libre) diferente de grupos acrilato, cuyos ejemplos (diferentes de acrilato) son grupos metacrilato, vinilo y alilo, preferiblemente, grupos metacrilato y vinilo. R¹ también puede comprender un grupo hidroxilo.

Dicha relación Ac/NH puede variar de 2/1 a 16/1, preferiblemente, de 2/1 a 4/1.

Un compuesto particular de la presente invención, que es adecuado para polimerización por radicales libres, porta al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado a partir de al menos un grupo de acrilato de Ac residual y, opcionalmente, al menos un grupo derivado a partir de R¹, cuyo grupo es metacrilato, vinilo o alilo, preferiblemente, metacrilato o vinilo. Entre las varias realizaciones de los compuestos están aquellas en donde (A) con funcionalidad n en grupos acrilato, como se definió anteriormente, se selecciona a partir del grupo que consiste en unos ésteres de acrilato de dioles y polioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3 propanodiol, 1,3 butanodiol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclodecanodimetanol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, tri(hidroxietil)isocianurato, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, di-pentaeritritol y derivados modificados con alcoxilado- o caprolacatona- de tales dioles y polioles, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polipropilenglicoles superiores, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polyetilenglicoles superiores, derivados mixtos de etilen/propilen glicoles y bisfenol A alcoxilado, diacrilato de glidicil metacrilato, triacrilato trimetilolpropano etoxilado (TMPTA etoxilado), triacrilato o diacrilato glicerol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de hexanodiol, diacrilato de bisfenol A.

Aún, en otras realizaciones de los compuestos están aquellos en donde (A) puede ser oligómeros, que portan n grupos acrilato, como se definió anteriormente, seleccionados a partir del grupo que consiste en:

- acrilatos epoxi, tales como aquellos derivados a partir de un éter seleccionado a partir del grupo que consiste en éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de 1,4-butaniedo o éter diglicidílico de polipropilenglicol,
- acrilatos uretano tales como aquellos derivados a partir de un isocianato seleccionado a partir del grupo que consiste en diisocianato de tolueno, diisocianato de metileno difenilo, difenildiisocianato de metileno hidrogenado, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno o diisocianato de hexametileno trimetilo en combinación con un compuesto

ES 2 698 075 T3

de hidrógeno activo seleccionado a partir del grupo que consiste en un poliol de poliéster, poliéter o policarbonato; y

- acrilatos de poliéster derivados a partir de compuestos di o polihidroxi y compuestos funcionales de ácido di o policarboxílicos
- (acrilatos dentríticos de alta funcionalidad (alta funcional), tales como los comercializados por Sartomer USA, LLC como CN2301, CN2302, CN2303 y CN2304 u
 - oligómeros acrílicos acrilizados multifuncionales derivados a partir de glidicil metacrilato, tales como aquellos derivados a partir de la acrilación completa o parcial por ácido acrílico de grupos epoxi de un copolímero de glidicil metacrilato con al menos otro comonómero acrílico, por ejemplo, un oligómero acrilizado de metacrilato de metilo copolimerizado con glidicil metacrilato.
- La expresión (meta)acrilato o (meta)acrilatos, como se usa en la lista anterior significa: tanto acrilatos o metacrilato mezclados con acrilatos en el mismo compuesto A.

En una opción preferida del compuesto de acuerdo con la presente invención, como se describió anteriormente, dicha amina (B) es N-metil-d-glucamina (NMG) de la fórmula (II-a):

CH3-NH-CH₂-(CH(OH))₄-CH₂OH (II-a)

o es tri(hidroximetil)aminometano (THAM) de la fórmula (II-b):

20

25

30

35

40

 NH_2 -C(CH₂OH)₃ (II-b)

En un caso más particular de la invención, (A) es triacrilato trimetilolpropano etoxilado (TMPTA etoxilado), particularmente con una relación molar entre (A) y (B), tal como la relación Ac/N-H, de 1,5/1 o mayor, más preferiblemente, mayor que 2/1, en donde (B), preferiblemente, es de acuerdo con la fórmula anterior (II-a) o (II-b), d como se definió anteriormente.

Se prefiere que la reacción de adición de Michael se lleve a cabo en ausencia de un disolvente y el compuesto resultante sea típicamente soluble en agua. El método de preparación puede comprender una etapa para mantener la temperatura de reacción por debajo de aproximadamente 125°C y, sustancialmente, evitar cualquier polimerización por radicales libres. Los compuestos de la invención son, particularmente, solubles en agua. Este es el efecto de la adición de la amina (B) múltiple hidroxilada, como se definió anteriormente, al compuesto (A) acrilizado de la invención.

Los productos químicos y composiciones potencialmente se pueden usar directamente o en polímeros para una amplia gama de aplicaciones, tal como una barrera de oxígeno, retardante de llama, floculante de polímero, tensioactivo y particularmente, como tensioactivo no iónico, como agente de fijación de boro para el tratamiento de agua o preservación de la madera y/o como producto intermedio de alta funcionalidad hidroxilo. Los compuestos de la invención son útiles para la preparación de polímeros de fijación de boro para la preservación de la madera o para polímeros de intercambio iónico usados para eliminar el boro en aplicaciones para el tratamiento de agua y otras aplicaciones donde es benéfica la eliminación y fijación de boro.

Los compuestos de la invención también son útiles para la preparación de polímeros de hidrogel para varias aplicaciones que incluyen dispositivos biomédicos o médicos, revestimientos para propiedades contra la estática(antiestáticas), en revestimientos de papel así como para proporcionar una superficie hidrofílica para impresión, como revestimientos antiempañantes, como promotor de adhesión en húmedo, como agente ignífugo (intumescente), como barrera de gas de oxígeno, como promotor de adhesión en revestimientos sobre vidrio, metal y otras superficies polares, como resinas solubles en agua en tintas y revestimientos curables, como reticulante de especialidad que imparte un carácter hidrofílico o tanto hidrofílico como hidrofóbico a polímeros tales como en polímeros superabsorbentes o como un fotopolímero revelable en agua.

Más particularmente, la NMG proporciona propiedades farmacéuticas de modo tal que las composiciones de esta invención se pueden usar en polímeros innovadores para aplicaciones médicas o farmacéuticas, componentes reactivos que se deben incorporar en otras composiciones para proporcionar dispensabilidad de agua, tensioactivos inertes no iónicos y polioles especializados para la incorporación en isocianato u otros sistemas de cura.

La funcionalidad de acrilato que se retiene parcialmente y opcionalmente está presente otro grupo polimerizable por radicales libres, las composiciones se pueden curar en revestimientos, adhesivos, selladores y sustancias de polímero, por mecanismos por radicales libres (incluyendo sistemas iniciados por UV, haz de electrones o peróxido). Adicionalmente, en casos en donde se retiene la funcionalidad de acrilato, la composición se puede usar en dos partes modificadas (o dos componentes o 2k) sistemas de cura epoxi-amino, ya que se pueden hacer reaccionar con un componente amina curativo y proporcionar un desempeño mejorado.

Inesperadamente, los aminoazúcares cristalinos sólidos, como se definió anteriormente, tal como la NMG o THAM, se pueden hacer reaccionar directamente sin el uso de ningún disolvente u otros medios (a menos que se desee reducir una viscosidad eventual) y convertirse en grupos acrilato agitándose a temperaturas relativamente suaves tales como 60°C a menos de 125°C. Esto es particularmente sorprendente ya que la NMG tiene una temperatura con alto punto

de fusión de 130°C y el THAM tiene incluso un punto de fusión más alto mayor de 175°C. Normalmente, las composiciones que contienen acrilato o metacrilato no son térmicamente estables contra una polimerización no deseada a esas temperaturas altas y, por lo tanto, es particularmente útil saber que estos materiales, pese a que tienen una solubilidad muy mala, se pueden añadir reactivamente a grupos acrilato por debajo de 125°C, preferiblemente, en un intervalo de temperatura de 60°C a menos de 125°C.

El método de preparación de un compuesto, como se definió anteriormente según la invención, comprende una reacción, preferiblemente, una reacción de adición de Michael, de amina (B) con dicho poliacrilato (A), mediante una adición y reacción progresiva de (B) en (A) en ausencia de cualquier disolvente a una temperatura debajo de 125°C, preferiblemente, de 60°C a menos de 125°C, más preferiblemente, de 90° a menos de 125°C, con la obtención de un compuesto soluble en agua y, más preferiblemente, en ausencia de (o evitando) una polimerización sustancial por radicales libres. La ausencia o evitación de una polimerización sustancial por radicales libres significa la ausencia de polimerización por radicales libres que se podrían iniciar térmicamente. Esto significa que las condiciones se controlan para evitar tal polimerización térmica. Una forma para evitar la polimerización térmica es controlar la temperatura y añadir estabilizadores convenientes contra la polimerización térmica, tales como estabilizadores limpiadores de radicales libres bien conocidos por los expertos en la técnica.

Dichos compuestos de la invención, que contienen al menos un grupo polimerizable, se pueden usar en la preparación de un polímero o de un oligómero. Esto se puede hacer polimerizando por radicales libres dicho compuesto para obtener un homopolímero o por una copolimerización de dicho compuesto, particularmente, con otro comonómero conveniente para obtener un copolímero. Dicho polímero u oligómero se puede injertar o reticular en estructura. Más particularmente, en el último caso, dicho polímero u oligómero reticulado se obtiene a partir de un compuesto que porta al menos dos grupos polimerizables por radicales libres y/o en presencia de un reticulante por radicales libres. Dicho reticulante por radicales libres, preferiblemente, porta al menos dos grupos polimerizables insaturados etilénicamente.

En un caso particular, el compuesto de la invención tiene dos grupos de acrilato Ac residual y es un compuesto de diacrilato de acuerdo con la invención. En este caso, también se puede obtener un polímero u oligómero lineal a partir de dicho compuesto de la invención mediante reacciones sucesivas de adición de Michael de diaminas convenientes, tales como una monoamina primaria o una amina diamina secundaria, con el compuesto de la invención que tiene dicha estructura de diacrilato. Por lo tanto, el polímero u oligómero lineal de acuerdo con esta opción es un producto de reacción de poliadición de Michael de una monoamina primaria o una amina diamina secundaria, con dicho compuesto de la invención (compuesto de diacrilato) y dicho polímero u oligómero es un polímero u oligómero lineal acrilizado con grupos acrilato terminales. Más particularmente, con un exceso de grupos acrilato de dicho compuesto a grupos amina (N-H) de la amina (monoamina primaria o diamina con grupos amina secundarios), dicho oligómero o polímero lineal será un oligómero o polímero lineal correspondiente con terminación de diacrilato (poliaducto lineal acrilizado de reacción de poliadición de Michael).

Un polímero reticulado puede ser un polímero curado por epoxi/amina de dos partes (o dos componentes o 2k), derivados a partir de una composición epoxi-amina curable de dos componentes o 2k que comprende dicho compuesto de acuerdo con la invención.

En un caso particular preferido, dicho polímero reticulado de la invención es un polímero de hidrogel. Esto significa que es un polímero reticulado hinchado con agua. Tal hidrogel puede, particularmente, tener aplicaciones médicas o farmacéuticas.

La presente invención también se refiere a otros usos de los compuestos de la presente invención. Por ejemplo, estos compuestos se pueden usar en la preservación de la madera, particularmente, el uso que comprende la aplicación de un complejo de boro y dicho compuesto a la madera.

Otro uso potencial de un compuesto como se definió de acuerdo con la invención se refiere a su uso como una barrera de oxígeno, como un agente retardante de llama, como un floculante de polímero, como un tensioactivo y, particularmente, como un tensioactivo no iónico, como un monómero para polímeros u oligómeros o resinas, como un monómero para hidrogeles, como un monómero para la preparación de resinas de intercambio de iones que forman complejos de boro y/o como un producto intermedio funcional con alto contenido de hidroxilo para la síntesis química.

Más particularmente, los homopolímeros y copolímeros injertados obtenidos a partir de dichos compuestos de la presente invención se pueden usar como dispersantes poliméricos, preferiblemente, para dispersiones acuosas poliméricas de polímeros, resinas u oligómeros hidrofóbicos.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines de ilustración de la presente invención y de los resultados relacionados.

Ejemplos

5

10

15

20

40

45

50

55

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención): preparación de un monómero mono metacrilato que incorpora NMG en su estructura

Se prepara glidicil metacrilato acrilizado haciendo reaccionar glidicil metacrilato (GMA) a través del grupo epoxi con

una cantidad equivalente de ácido acrílico a través de una adición de apertura de anillo para producir una composición del producto intermedio (GMA acrilizado) que contiene tanto un grupo funcional de metacrilato como de acrilato. La composición del producto intermedio (producto) se calienta a 80°C y un equivalente molar de N-metil-D-glucamina (Aldrich Chemical) sólido NMG (1 N-H por acrilato Ac) se añade en porciones durante más de dos o tres horas. Sorprendentemente, el NMG reacciona en los líquidos y se obtiene un producto líquido final semiviscoso transparente con perfil cromatográfico y espectro NMR que muestra la adición selectiva de NMG a través del grupo acrilato. La composición final es útil "como es" o se diluye fácilmente en agua en cualquier proporción. Es completamente miscible en agua.

5

35

45

Ejemplo 2 (de acuerdo con la presente invención): preparación de un acrilato multifuncional modificado con NMG

Un mol de triacrilato trimetilolpropano etoxilado (3EO-TMPTA), marca SR454, Sartomer Company, se calienta a 80°C y 1,3 moles de NMG (Ac/N-H:2,3) se adicionan en porciones y se incorporan reactivamente a la composición de 95°C a 100°C durante más de tres horas para producir un líquido viscoso trasnparente de 4.400 mPa.s (cP) a producto de 70°C, con fracciones de NMG activas y un número promedio de grupos polimerizables de acrilato por molécula de 1,7. El producto se usó sólo para su uso en aplicaciones tales como tintas o revestimientos curables por UV/EB. El producto también se usó en síntesis de polímeros o en cura de peróxido, cura térmica o tintas y revestimientos para cura con epoxi/amina. Alternativamente, se diluyó la composición en agua para uso en aplicaciones acuosas.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención): preparación de un monómero mono metacrilato que incorpora THAM en su estructura a partir de glidicil metacrilato acrilizado (producto intermedio) del ejemplo 1

Se calentó el glidicil metacrilato acrilizado (como se describe en el ejemplo 1) con agitación a 120°C y se añadió 1 mol equivalente de THAM (Ac/N-H:0,5/1) en porciones y se hizo reaccionar la mezcla durante 1 hora a 120°C para producir un producto líquido estable claro, con viscosidad de 8.500 mPa.s (cP) a 60°C. La conversión del acrilato de glidicil metacrilato fue de 98% según lo medido por el análisis de HLPC.

<u>Ejemplo 4</u> (no de acuerdo con la invención): preparación de una composición de monómero de mono/di metacrilato que incorpora THAM en su estructura a partir de glidicil metacrilato acrilizado (producto intermedio) del ejemplo 1

Se calentó el glidicil metacrilato acrilizado (como se describió en el ejemplo 1), 1,6 moles, con agitación a 120°C y se añadió 1 mol equivalente de THAM (Ac/N-H:0,8 /1) en porciones y se hizo reaccionar la mezcla durante 3,5 horas a 120°C, para producir un producto líquido estable transparente, con viscosidad de 7.300 mPa.s (cP) a 60°C. La conversión del acrilato de glidicil metacrilato fue de 95% según lo medido por el análisis de HLPC. El producto resultante proporciona una mezcla de un monómero mono-metacrilato y monómero funcional de dimetacrilato. El producto es dispersable en agua.

<u>Ejemplo 5</u> (de acuerdo con la presente invención): preparación de una composición de oligómero lineal de diacrilato que incorpora THAM a partir de un diacrilato

Se calientan dos moles de tetraetilenglicol diacrilato, marca SR268, Sartomer Company, a 120°C y se añade 1 mol de tri(hidroximetil)aminometano (THAM) sólida en porciones durante una hora (Ac/N-H:2/1), se incorporan reactivamente a la composición y se dejan enfriar a temperatura ambiente para producir un producto líquido transparente, estable con grupos hidroxilo múltiples o activos y funcionalidad de acrilato reactivo. El producto se usó sólo para su uso en aplicaciones tales como tintas o revestimientos curables por UV/EB. El producto también se usó en síntesis de polímeros o en cura de peróxido, cura térmica o tintas y revestimientos para cura con epoxi/amina. Alternativamente, se diluvó la composición en aqua para uso en aplicaciones acuosas.

40 Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención): preparación de una composición tensioaciva no iónica inerte usando NMG

Se calienta un mol de lauril acrilato, marca SR335, Sartomer Company, a 115°C y se añade un mol de sólidos de NMG (Ac/N-H:1/1) en porciones y la mezcla se agita durante 1,5 horas a 115°C hasta que se logra una masa de reacción líquida transparente. Después del enfriamiento, la composición novedosa con fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas cristaliza a un sólido (punto de fusión de 63°C-64°C) que es dispersable en agua y proporciona propiedades tensioactivas, como la formación de espuma.

REIVINDICACIONES

- 1. Un compuesto polihidroxiamino que es el producto de reacción de (A), un poliacrilato de la fórmula R¹(Ac)_n, en donde R¹ es un radical orgánico que tiene al menos 2 átomos de carbono, Ac es un radical de acrilato de la fórmula CH₂=CHC(O)O- y n es de 2 a 16 ; con (B), una amina primaria o secundaria de la fórmula R²NHR³, en donde R² es un radical de polihidroxilo y R³ es H o un radical orgánico que tiene al menos un átomo de carbono, en donde B) se selecciona a partir de glucamina N- sustituida o no sustituida, glucosamina N- sustituida o no sustituida y tri(hidroximetil)aminometano (THAM) N-sustituido o no sustituido y en donde el producto de reacción es un producto de reacción de adición de Michael, dicho compuesto porta al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado a partir de al menos un grupo de acrilato de Ac residual y en donde la relación Ac/N-H es mayor que 1.
- 10 2. El compuesto según la reivindicación 1, en donde R¹ se selecciona a partir del grupo que consiste en un grupo alquilo o alquilo sustituido que tiene de 4-20 átomos de carbono con una valencia de acuerdo con n.
 - 3. El compuesto según la reivindicación 1, en donde R¹ se selecciona a partir del grupo que consiste en radicales derivados de hidrocarburo cíclico y multicíclico no sustituido y sustituido, heterocíclicos no sustituidos y sustituidos y aromáticos no sustituidos y sustituidos y combinaciones de los mismos.
- 4. El compuesto según la reivindicación 1, en donde R¹ incluye al menos un grupo polimerizable por radicales libres diferente de acrilato, seleccionado a partir de metacrilato y vinilo.
 - 5. El compuesto según la reivindicación 1, en donde (A) se selecciona a partir del grupo que consiste en un éster de acrilato de dioles y de polioles, un éster de acrilato de alcoxilados o de derivados modificados con caprolactona de dioles y polioles, y diacrilato de glidicil metacrilato.
- 20 6. El compuesto según la reivindicación 1, en donde (A) es un oligómero seleccionado a partir del grupo que consiste en:
 - epoxi acrilato (oligómeros) derivados a partir de un éter seleccionado a partir del grupo que consiste en éter diglicidílico de bisfenol A, éter diglicidílico de 1,4-butaniedo y éter diglicidílico de polipropilenglicol;
- un uretano acrilato derivado de un isocianato seleccionado a partir del grupo que consiste en diisocianato de tolueno,
 25 diisocianato de metileno difenil, difenildiisocianato de metileno hidrogenado, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno o diisocianato de hexametileno trimetil en combinación con un compuesto de hidrógeno activo seleccionado a partir del grupo que consiste en polioles de poliéster, poliéter o policarbonato, y
 - un acrilato de poliéster derivado de compuestos di o poli-hidroxi y compuestos funcionales de ácido di o policarboxílicos y
- 30 acrilatos dentríticos de alta funcionalidad u
 - oligómeros acrílicos acrílizados multifuncionales derivados a partir de copolímeros de glidicil metacrilato.
 - 7. El compuesto según la reivindicación 1, en donde dicha amina (B) es N-metil-d-glucamina (NMG) de la fórmula (II-a):

$$CH_3$$
-NH- CH_2 -($CH(OH)$)₄- CH_2 OH (II-a)

o tri(hidroximetil)aminometano (THAM) de la fórmula (II-b):

$$NH_2-C(CH_2OH)_3 \tag{II-b}$$

8. El compuesto según la reivindicación 7, en donde (A) es triacrilato trimetilolpropano etoxilado (TMPTA etoxilado), con una relación molar entre (A) y (B) de modo que

Ac/N-H es 1,5/1 o mayor.

- 40 9. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde porta dos grupos de acrilato Ac residual y es un compuesto de diacrilato.
 - 10. Un polímero u oligómero, en donde el mismo se obtiene a partir de un compuesto según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 11. Un revestimiento, en donde comprende al menos un polímero según se define en la reivindicación 10, o se deriva a partir de un compuesto según se define en la reivindicación 9.
 - 12. Una composición de revestimiento acuosa, en donde la misma comprende al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.