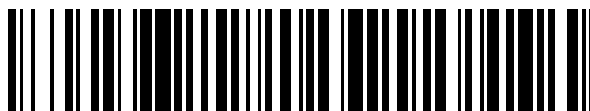


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 426**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C08G 63/676 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2015 PCT/FR2015/052755**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066918**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015 E 15788173 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3212718**

54 Título: **Productos éter-ésteres acrilados multifuncionales modificados por anhídrido carboxílico o su forma poliácido, procedimiento de preparación y composiciones reticulables relacionadas**

30 Prioridad:

29.10.2014 FR 1460384

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

13.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONNIER, GUILLAUME;
CICERON, PHILIPPE;
LEROY, CATHERINE y
BOURROUSSE, CHARLES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 426 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).

DESCRIPCION

Productos éter-ésteres acrilados multifuncionales modificados por anhídrido carboxílico o su forma poliácido, procedimiento de preparación y composiciones reticulables relacionadas

5 La presente invención se refiere a nuevos monómeros acrilados multifuncionales que son productos oligoéter-ésteres acrilados a base de una mezcla de productos acrilados multifuncionales derivados de la reacción del ácido acrílico en defecto con un poliol multifuncional en presencia de un anhídrido o poliácido carboxílico en proporciones en equivalentes carboxi minoritarios, con respecto al ácido acrílico, un procedimiento de preparación, composiciones reticulables a base de dichos productos, utilizations de dichos productos acrilados como ligantes acrilados multifuncionales de funcionalidad elevada para composiciones reticulables de alta densidad de reticulación y de baja
10 contracción y más particularmente para composiciones de revestimientos pigmentados o no pigmentados, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos o composiciones para moldeo, para estanqueidad o de material compuesto o de sellado químico, de impresión 3D, de objetos 3D capa por capa y los productos terminados reticulados correspondientes.

15 Ya existen monómeros acrilados multifuncionales de funcionalidad elevada, de al menos 3 y que pueden llegar hasta 6, de grupos acrilatos y se utilizan en aplicaciones de revestimientos como los barnices o las tintas para aumentar la densidad de reticulación y los rendimientos relacionados con este aumento como la resistencia química o la dureza.

20 Sin embargo, los monómeros multifuncionales acrilados existentes conducen a una mala flexibilidad, en particular para la aplicación en los revestimientos, estando definida dicha flexibilidad en este texto en términos de resistencia al plegamiento determinada por el ensayo al plegamiento sobre un soporte cilíndrico. Así, el compromiso dureza/flexibilidad es deficiente así como la adherencia sobre sustratos, por ejemplo en aplicaciones para revestimientos tal como barnices o tintas. Esto está causado esencialmente por una proporción de reticulación (pudiendo expresarse por una densidad de nudos de reticulación por unidad de peso) demasiado elevada y por la contracción relacionada con el gran número de insaturaciones que han reaccionado. Por otra parte, estos
25 monómeros se basan en polioles multifuncionales específicos tal como diéteres de polioles de más baja funcionalidad, por ejemplo ditrimetilol-propano (DiTMP) o dipentaeritritol (DiPE), siendo estos productos difíciles de obtener y con un coste múltiple de el de los polioles de partida, por ejemplo para el DiTMP con respecto al trimetilol-propano (TMP) o para el DiPE con respecto al pentaeritritol (PE). Por lo tanto, se busca una solución práctica, más simple y menos costosa y por lo tanto partiendo de polioles de partida como el TMP o el PE, teniendo que resolver dicha solución los problemas e inconvenientes técnicos constatados anteriormente con los productos existentes al
30 mismo tiempo.

El recurso posible de la alcoholización de dichos polioles de partida que permitiría reducir la densidad de reticulación de los productos obtenidos, conlleva por otra parte una pérdida de reactividad, lo que no es aceptable ya que la reactividad es una de las propiedades esenciales exigidas, si no la propiedad esencial de los monómeros.

35 Los documentos US 5096938 y FR2401946 divulgan composiciones reticulables que contienen poliésteres acrilatos basados en la policondensación de polioles, de anhídridos y de ácido acrílico que presentan buenas propiedades de reticulación y de adherencia.

40 La solución de la presente invención remedia estos inconvenientes con nuevos productos acrilados que tienen funcionalidades elevadas, sin utilizar materias primas sofisticadas y costosas, como poliéteres o estructuras dendrímeras, pero partiendo solamente de polioles de base utilizados habitualmente en química y garantizando una densidad de reticulación suficiente y controlada para los productos finales obtenidos, sin ser demasiado elevada y con una contracción significativamente más baja, con un compromiso entre dureza y flexibilidad como se ha definido anteriormente y una adherencia netamente mejoradas. Más particularmente, la solución de la presente invención apunta a oligómeros acrilados multifuncionales (MFA por sus siglas en inglés) de alta funcionalidad al reemplazar oligómeros acrilados MFA corrientes al aportar una reactividad elevada que puede definirse como la correspondiente
45 a la velocidad mínima de paso bajo la lámpara UV (lámpara de fusión 120 W/cm²) para tener un revestimiento que no se pega al tacto de al menos 25 m/min, una dureza más elevada que se puede definir como superior o igual a 150 según el método Persoz según la norma ISO 1522 y de flexibilidad inferior a 32 mm según la norma ISO 1519 (métodos tal como se definen en la parte experimental) y esto sin utilización de estructuras aromáticas a base de bisfenol A (BPA) bien conocidas para la obtención de durezas elevadas pero en detrimento de la flexibilidad.

50 La solución de la presente invención consiste en un producto acrilado que es una mezcla de productos que comprenden oligoéter-ésteres lineales y ramificados de estructura y de composición controlada a partir de polioles corrientes y de ácido acrílico y en presencia de al menos un anhídrido carboxílico cíclico o de su forma poliácido, en proporciones en equivalentes carboxi minoritarios con respecto al ácido acrílico con $r_1 = \text{CO}_2\text{H anhídrido} / \text{CO}_2\text{H ácido acrílico}$ que va de 0,01 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,35 y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, con una funcionalidad media elevada en acrilatos y perfectamente controlada por reacciones sucesivas de esterificación y de
55 eterificación por adición de Michael y de extensión de la cadena controlada por formación de diésteres a base de dicho anhídrido carboxílico. Se pueden formar estructuras ramificadas de alta funcionalidad por elongación suficiente vía eterificación por adición de Michael y vía esterificación por anhídrido carboxílico cíclico o en su forma poliácido

5 carboxílico y permiten así a la vez una funcionalidad elevada y una densidad de reticulación suficiente sin
 10 contracción particular ni problema de adherencia o de compromiso dureza/flexibilidad y en particular, una reactividad y
 una dureza elevadas como ya se han definido anteriormente. La elongación por eterificación (por adición de Michael)
 está controlada por la relación molar del ácido acrílico con respecto a los grupos hidroxilos (OH) de dicho poliol, los
 grupos carboxi del ácido acrílico y de dicho anhídrido o de su forma poliácido que está en defecto con respecto a
 dichos grupos OH y que se traduce por la relación global $r = -CO_2H/OH < 1$, más particularmente inferior a 0,97.

Entre las ventajas de esta solución con respecto al estado de la técnica anterior, se pueden citar las siguientes:

- 10 - muy buen control de una estructura poli(éter-éster) acrilato (PEEA) de baja viscosidad, de baja hidrofilia (la
 casi totalidad de los grupos hidroxilos se han consumido), de muy alta funcionalidad a la vez que mantiene
 una densidad de dobles enlaces moderada,
- esta estructura está controlada por el control de las relaciones r y r_1 definidas anteriormente, por lo tanto,
 por cantidades involucradas de reactivos y es poco dependiente de la conversión, lo que garantiza una
 mejor reproducibilidad de las características y rendimientos de la producción de un lote a otro,
- 15 - esta estructura permite la obtención de películas fotoreticulables de alta flexibilidad sin pérdida de dureza y
 más particularmente con una dureza elevada tal como se ha definido anteriormente,
- estos productos presentan una viscosidad muy inferior a la obtenida por simple poliesterificación con
 adición de un diácido como reactante principal con dicho poliol o por una polieterificación por simple
 deshidratación,
- 20 - otra ventaja particular e importante es su síntesis muy simple y muy práctica que no necesita más que una
 etapa, partiendo de una mezcla reactiva de un poliol o una mezcla de polioles corrientes y en presencia de
 un anhídrido carboxílico o de su forma poliácido en proporciones en equivalentes carboxi minoritarias con
 respecto al ácido acrílico, globalmente con los grupos carboxi del ácido acrílico y de dicho anhídrido
 carboxílico o de su forma poliácido que está en defecto estequiométrico con respecto a los grupos OH de
 dicho poliol como únicos reactantes y con una catálisis ácida y un reflujo hetero-azeotrópico para extraer el
 25 agua de esterificación y sin necesidad de separación/purificación del producto final. Contrariamente a los
 productos corrientes conocidos o descritos, por ejemplo en el documento JP 2010024380, el producto no se
 lava sino que solo se neutraliza, de ahí una mejor huella de carbono por la reducción de los efluentes con el
 rendimiento limitado solo por la pérdida del agua de esterificación,
- 30 - el índice de hidroxilo final es muy bajo, de ahí una baja hidrofilia con respecto a la tolerancia al agua o una
 gran hidrofobia, lo que minimiza el impacto sobre el medioambiente,
- más particularmente, una muy gran reactividad que corresponde a una velocidad mínima de paso bajo la
 lámpara UV de al menos 25 m/min y una dureza elevada, es decir de al menos 150 en Persoz según la
 norma ISO 1522 y una flexibilidad que no alcanza 32 mm según la norma ISO 1519, sin utilizar ninguna
 estructura de tipo bisfenol A, utilizados habitualmente en el estado de la técnica para alcanzar tal
 35 rendimiento en dureza.

Entre las otras ventajas de la solución según la presente invención, se puede citar en particular el hecho de que el
 producto según la invención es una mezcla de productos acrilados de estructura y de composición bien controladas
 y reproducibles, obtenida en una sola etapa, utilizable directamente como tal para la aplicación final, sin necesitar de
 40 operaciones costosas de separación de subproductos, con un procedimiento de preparación simple y práctico de
 llevar a cabo. Otra ventaja particular de este producto final es el hecho que presenta una distribución molecular con
 presencia controlada del monómero acrilado de partida que juega el papel de diluyente reactivo para la composición
 de aplicación. Por consiguiente, el producto final no necesita, en general, la adición de diluyente reactivo adicional
 para ajustar su viscosidad. Por el contrario, es posible utilizar tal diluyente reactivo adicional para los pesos
 45 moleculares medios más elevados del producto final, esto en función de la aplicación final y de la viscosidad de
 aplicación requerida. Una ventaja particular de dichos productos de la invención es su baja contracción en volumen a
 pesar de su funcionalidad elevada en acrilatos. Esto es específico de la presente invención.

La invención se refiere primero a un producto acrilado, en particular oligómero acrilado multifuncional, que es el
 producto de reacción de un poliol o de una mezcla específica de polioles, del ácido acrílico en presencia de al menos
 50 un anhídrido carboxílico o de su forma poliácido carboxílico en proporciones en equivalentes carboxi minoritarias,
 con respecto al ácido acrílico y con obtención de una mezcla de monómeros y de oligómeros multifuncionales
 acrilados, por reacción a la vez de esterificación de los hidroxilos libres por el ácido acrílico, de eterificación vía
 adición de Michael sobre el doble enlace acrilato y de ácido acrílico de dichos grupos hidroxilos globalmente en
 exceso con respecto a los grupos carboxi e hidroxilos portados por los ésteres parciales acrilatos y extensión
 limitada de cadena por condensación de dicho anhídrido carboxílico o poliácido con dichos hidroxilos.

55 Dicho producto de la invención se define igualmente de manera independiente y alternativa como el producto
 susceptible de obtenerse por un procedimiento específico definido por condiciones específicas del procedimiento.

Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de dicho producto acrilado como mezcla de productos acrilados que son oligómeros acrilados multifuncionales.

Otro objetivo cubierto por la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un producto acrilado tal como se ha definido según la presente invención.

5 A continuación, la invención cubre igualmente la utilización de dicho producto acrilado según la invención como ligante acrilado multifuncional en composiciones reticulables, en particular con una alta densidad de reticulación y una contracción baja, más particularmente en composiciones de revestimientos pigmentados o no pigmentados, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos o en composiciones para moldeo, de estanqueidad o de material compuesto o de sellado químico o de impresión en 3D o de objetos en 3D realizados capa por capa.

10 Finalmente, la invención cubre productos terminados obtenidos mediante la utilización de al menos un producto acrilado según la invención o por reticulación de una composición reticulable de la invención que comprende dicho producto acrilado, seleccionándose dichos productos entre: revestimientos pigmentados o no pigmentados, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos o en composiciones para moldeo, de estanqueidad o de material compuesto o de sellado químico o de impresión en 3D o de objetos en 3D realizados capa por capa.

15 Por lo tanto, el primer objetivo de la presente invención se refiere a un producto acrilado multifuncional, en particular oligómero acrilado multifuncional, caracterizado porque tiene una funcionalidad media en número f superior a 2,1, preferiblemente de al menos 2,5 y más preferiblemente de 2,75 a 20 grupos acrilatos y aún más preferiblemente de 3 a 14 grupos acrilatos por mol de dicho producto y en particular con una densidad de dichos grupos acrilatos DA que va de 2 a 12 mmoles por g de dicho producto, siendo dicho producto el producto de reacción por esterificación y por eterificación por reacción de adición de Michael, entre:

20 a) un poliol $R(OH)_m$ o una mezcla de polioles $R(OH)_m$, de funcionalidad m de al menos 3, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente de 4 a 6 para un solo poliol presente y una funcionalidad OH media en número superior a 2,1, preferiblemente superior a 2,3, más preferiblemente de al menos 2,5, y hasta 6, para una mezcla de dichos polioles y

25 b) el ácido acrílico representado por R_1OH ,
teniendo lugar dicha reacción entre a) y b) en presencia de c) al menos un anhídrido carboxílico cíclico o de su forma poliácido carboxílico $R_2(CO_2H)_z$, de funcionalidad z en grupos carboxi ($-CO_2H$) de al menos 2 y que va hasta 4, preferiblemente de 2 a 3, más preferiblemente 2, con:

30 - la relación r_1 en número de grupos carboxi de dicho anhídrido c) con respecto a los de b) ácido acrílico $r_1 = (CO_2H)_c / (CO_2H)_b$ que va de 0,01 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,35 y más preferiblemente de 0,1 a 0,3,

- estando los grupos carboxi globalmente en defecto con respecto a los grupos hidroxilo de dicho poliol a), con $r = CO_2H/OH < 1$, en particular inferior o igual a 0,97

comprendiendo dicho producto acrilado en su composición a la vez:

35 - unidades A) de oligoéter-éster acrilato provenientes de la reacción de a) y de b), formadas por una reacción de adición de Michael:

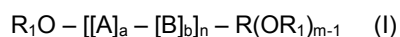
- grupos OH de dicho poliol a) o

40 - grupos OH de acrilatos parciales hidroxilados formados sobre la insaturación del ácido acrílico b) o sobre la insaturación de uno de los acrilatos formados por esterificación por b) y esterificación simultánea por b) de dicho poliol a) y de dichos acrilatos parciales hidroxilados o (esterificación simultánea) por los grupos carboxi del aducto carboxilado de Michael formado entre a) y b) y

45 - unidades B) oligoésteres acrilatos provenientes de c) por reacción de esterificación por dicho anhídrido o por su forma poliácido c) de dicho poliol a) o de dichos acrilatos parciales hidroxilados o de los éter-éster acrilatos hidroxilados formados

siendo el producto acrilado una mezcla de productos acrilados que comprenden al menos un producto acrilado p1 que asocia químicamente en su estructura molecular los dos tipos de unidades A) y B) como se han definido anteriormente.

50 Más particularmente, el producto acrilado según la invención tiene una composición global que puede representarse por la fórmula media general (I) siguiente:

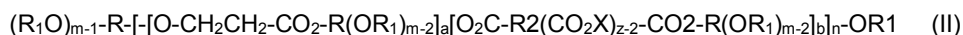


representando a y b la fracción molar media de cada unidad A) y B) por unidad media global de dicho producto y con $a + b = 1$ y a/b que va de 0,15 a 22, preferiblemente de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 5,

siendo n el número de unidades (restos) globales repetitivas con n promedio por mol de dicho producto n_{med} que va de 0,2 a 10, preferiblemente de 0,35 a 8, más preferiblemente de 0,35 a 6 y aún más preferiblemente de 0,4 a 2,5.

5 Es evidente, como lo muestran las fórmulas más detalladas, que las unidades A) y B) tal como se han definido anteriormente tienen grupos laterales acrilatos.

Según una opción particular, dicho producto acrilado de la invención comprende dicho producto p1 y dicho producto p1 tiene una estructura molecular definida según la fórmula general (II) siguiente:

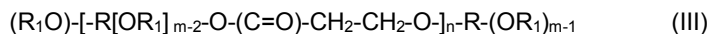


10 y con presencia de al menos 4 productos de n diferentes, que corresponden a $n=0$ y $n=1$, $n=2$ y $n=3$

con,

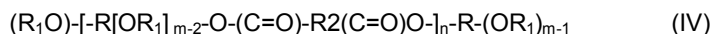
- siendo R_1 el radical acrililo, siendo R el radical residual de dicho poliol $R(OH)_m$ o que representa un radical medio de una mezcla de polioles,
- 15 - siendo R_2 el residuo de valencia z de dicho anhídrido o su forma poliácido carboxílico y siendo X $-R(OR_1)_{m-1}$ donde X puede ser esencialmente, es decir a más del 95% $R(OR_1)_{m-1}$ y el resto (menos del 5%) de X siendo H, en particular con un índice de ácido que no supera 15 mg KOH/g, más particularmente que no supera 10 mg de KOH/g
- siendo n el número de unidades repetitivas y
- 20 - siendo a y b las fracciones molares respectivas de las unidades particulares en la unidad repetitiva global con la relación a/b que va de 0,15 a 22, preferiblemente de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 5.

Según una opción aún más particular, dicho producto de la invención comprende además de dicho producto p1, un producto p2 oligoéter-éster acrilato a base de unidades A) de fórmula general (III) siguiente:



25 con presencia de al menos 4 productos de n diferente y que corresponde a $n=0$ y $n=1$, $n=2$ y $n=3$ y siendo n el número de unidades repetitivas.

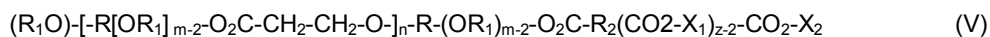
Según una opción más específica, comprende además de dicho producto p1, un producto p3 oligoéster acrilato de fórmula general (IV) siguiente:



30 con presencia de al menos 4 productos de n diferente y que corresponde a $n=0$ y $n=1$, $n=2$ y $n=3$ y siendo n el número de unidades repetitivas.

Según una opción aún más específica y preferida, dicho producto comprende un producto p2 tal como se ha definido según la fórmula (III) descrita anteriormente, dicho producto p1 es tal como se ha definido según la fórmula (II) tal como se ha definido anteriormente y que los 3 productos p1, p2 y p3 así definidos comprenden cada uno al menos un quinto producto que corresponde a $n=4$ y opcionalmente un producto suplementario que corresponde a $n=5$.

35 Más particularmente, dicho producto p1 es de fórmula general siguiente (V):



con R_2 siendo el radical de valencia z que corresponde a dicho anhídrido carboxílico o a dicho ácido policarboxílico y

X_1 y X_2 pudiendo ser idénticos o diferentes y seleccionarse entre:

- $-R(OR_1)_{m-1}$ o
- 40 - $R(OR_1)_{m-2}-[O-CH_2-CH_2-CO_2-R(OR_1)_{m-2}]_n-(OR_1)$ o
- en parte H, en particular con un índice de ácido correspondiente que no supera 20, en particular que no supera 15 mg KOH/g o
- en parte residuo de un agente bloqueante reactivo monofuncional, en particular reactivo con el grupo carboxi residual en particular por esterificación de dichos carboxi residuales de índice de ácido residual que
- 45 no supera 20, más particularmente que no supera 15 mg KOH/g.

En relación al caso en el que X_1 y/o X_2 son en parte grupos carboxi residuales con el índice de ácido correspondiente que no supera 20 mg KOH/g, en particular que no supera 15, más particularmente si la reacción de esterificación es incompleta con dicho anhídrido o dicho poliácido, dicho agente bloqueante monofuncional puede ser un monoepóxido saturado o insaturado. Como ejemplo de monoepóxido insaturado, se puede citar el glicidil metacrilato y como monoepóxido saturado los derivados éteres o ésteres de glicidilo respectivamente con un alcohol o un ácido carboxílico.

Más particularmente, la distribución molecular global en n de dicho producto es tal que representa al menos 80% en peso para n que va de 0 a 4 y no más de 20% en peso de dicha distribución para n siendo superior a 4, preferiblemente con una peso medio expresado en número M_n de dicho producto medido por GPC (siglas en inglés de cromatografía de permeabilidad de gel) en THF y expresado en equivalentes de poliestireno que va de 500 a 10000 y más preferiblemente de 600 a 6000. Dicho M_n de dicho producto se calcula a partir de n promedio tal como se ha definido anteriormente el peso medio molecular de la unidad repetitiva global considerada.

Según una opción particular de dicho producto según la invención, dicho poliol a) tiene una funcionalidad m para un poliol a) solo, de al menos 3 y dicho producto comprende productos p2 oligoéter-éster acrilatos lineales según la fórmula general (III) y además al menos un producto oligoéter-éster acrilato de estructura ramificada (o de cadena ramificada). La expresión de estructura "ramificada" significa para el producto considerado que hay al menos una cadena lateral de igual naturaleza y unida por un enlace covalente sobre la cadena principal de dicho producto.

Alternativamente dicho producto acrilado puede definirse como el producto susceptible de obtenerse por reacciones simultáneas o sucesivas y alternas entre a) un poliol $R(OH)_m$ o mezcla de polioles $R(OH)_m$, de funcionalidad m de al menos 3, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente de 4 a 6, para un poliol a) solo o de funcionalidad media en número (sobre m) superior a 2,1, preferiblemente superior a 2,3, más preferiblemente de al menos 2,5 y hasta 6 para una mezcla de polioles $R(OH)_m$ y b) el ácido acrílico (R_1OH) en defecto con respecto a a) y en presencia de c) al menos un anhídrido carboxílico cíclico o de su forma poliácido de funcionalidad z en grupos carboxi que va de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3, más preferiblemente de 2, con una relación global $r = CO_2H/OH$, inferior a 1, en particular superior a $[(m-1)^*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, preferiblemente superior a $1,05*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, y más preferiblemente superior a $1,10*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, siendo r_1 la relación de los grupos carboxi de c) sobre los grupos carboxi de b) ácido acrílico $r_1 = (carboxi)_c/(carboxi)_b$, más particularmente con $z = 2$.

Dicho poliol a), solo o en mezcla, puede seleccionarse entre monómeros polioles y/u oligómeros polioles con M_n para oligómeros polioles que no superan 700, preferiblemente que no superan 600. Este valor M_n para dichos oligómeros polioles puede calcularse a partir del índice OH y de la funcionalidad.

Para un poliol a) que es un monómero poliol, puede seleccionarse entre: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, isosorbida, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, xilitol, dipentaeritritol, sorbitol, incluidos los derivados alcoxilados de los polioles citados.

El poliol a) puede ser un oligómero poliol seleccionado entre: poliéter-polioles, poliéster-polioles, oligómeros acrílicos hidroxilados, opcionalmente alcoxilados y en particular, está presente en mezcla con al menos otro poliol a), preferiblemente un poliol monómero tal como se ha definido anteriormente.

Preferiblemente, cuando dicho poliol a) es alcoxilado, hay de 1 a 4 unidades alcoxi. Un oligómero poliol conveniente puede seleccionarse entre: poliéter-polioles, poliéster-polioles, oligómeros acrílicos hidroxilados. Los oligómeros acrílicos hidroxilados pueden ser por ejemplo oligómeros copolímeros a base de hidroxil alquil (met)acrilatos, con la proporción de dicho hidroxil alquil (met)acrilato que fija la funcionalidad de dicho oligómero.

Dicho producto de la invención puede obtenerse como ya se ha descrito anteriormente a partir de una mezcla de polioles a) como se ha definido anteriormente.

Según una opción particular y preferida del producto de la invención además de dicho poliol a) de funcionalidad de al menos 3, está presente un segundo poliol diferente del primero de funcionalidad de al menos 2, preferiblemente siendo este segundo poliol un oligoéster diol, más preferiblemente que comprende como componente en su unidad repetitiva de dicho anhídrido c) o su forma poliácido. Así esta opción permite ajustar la funcionalidad media f y la compatibilidad entre los componentes de la mezcla de los productos acrilados comprendido en el producto acrilado según la invención, en particular los productos tal como se han definido anteriormente según p_1 , p_2 o p_3 .

El término anhídrido carboxílico, tal como se ha utilizado en la presente invención, significa un anhídrido carboxílico cíclico que puede ser alifático, cicloalifático o aromático. Su forma poliácido carboxílico que corresponde a dicho anhídrido, tal como se ha utilizado en la presente invención, significa el poliácido carboxílico que corresponde a la apertura (hidrólisis) de dicho ciclo anhídrido carboxílico. Este término poliácido carboxílico comprende en su significado todos los isómeros de posición de dicho poliácido carboxílico. En el caso en el que la funcionalidad z de dicho anhídrido es un número impar, esto significa que el número de grupos anhídridos por molécula es igual a $(z-1)/2$ y que tiene además un grupo carboxi no asociado por un ciclo anhídrido.

En particular, dicho ácido policarboxílico c) o su forma poliácido o isómero de este último puede seleccionarse entre los anhídridos policarboxílicos o poliácidos carboxílicos aromáticos o cicloalifáticos o alifáticos, con las estructuras cicloalifáticas o alifáticas que pueden ser insaturadas.

5 Dicho anhídrido policarboxílico o poliácido o dicho isómero de este último puede ser aromático y en particular seleccionarse entre: el anhídrido ftálico (o-), el diácido iso o tereftálico, anhídrido o diácido nafténico, anhídrido o poliácido trimelítico, anhídrido piromelítico o tetraácido piromelítico, preferiblemente teniendo dicho anhídrido o poliácido una funcionalidad de 2.

10 Dicho anhídrido o su forma poliácido puede seleccionarse también entre los anhídridos y su forma diácidos cicloalifáticos, en particular entre el anhídrido y diácido tetrahidroftálico, el anhídrido y diácido dihidroftálico, el anhídrido y diácido náutico (biciclo (2,2,1) hept-5-eno 2, 3 dicarboxílico) o el anhídrido y diácido ciclohexano dicarboxílico.

Según una opción particular, dicho anhídrido o ácido puede ser alifático y en particular seleccionarse entre: anhídrido y ácido maleico, diácido fumárico, anhídrido y diácido itacónico, anhídrido y diácido succínico.

15 Según otra opción particular, dicho anhídrido o ácido se selecciona entre: ftálico (o-), diácido iso o tereftálico, anhídrido y diácido tetrahidroftálico, anhídrido y diácido dihidroftálico, anhídrido y diácido náutico, anhídrido y diácido maleico, diácido fumárico, anhídrido y diácido itacónico, anhídrido y diácido succínico.

Dicho anhídrido o su forma poliácido puede ser una mezcla de al menos dos anhídridos y/o poliácidos c).

20 La longitud de la cadena de dicho producto acrilado según la invención, incluida la de las fórmulas (I), (II), (III), (IV) y (V), está caracterizada por el índice n, que corresponde al número de restos (o unidades) A) o B) o restos globales (o unidades) promedios, siendo el resto promedio una media sobre las unidades de tipo A) y B) teniendo en cuenta sus proporciones molares sobre un resto global promedio. En efecto, dicho producto comprende restos éter-éster encadenados (oligoéter-ésteres) de tipo A, mediante reacciones sucesivas de adición de Michael, de un OH de dicho poliol sobre el ácido acrílico, seguidas de la esterificación de un OH residual (entre m-1) de dicho poliol por otra molécula de ácido acrílico cuya insaturación puede ser el objeto de nuevo de otra adición de Michael por un OH de otra molécula de dicho poliol y de los restos (o unidades) B) ésteres encadenados (oligoésteres) por reacción simultánea de dicho anhídrido o de su forma poliácido c) con los derivados hidroxilados, incluido poliol a), acrilatos parciales hidroxilados y éter-éster acrilatos hidroxilados, con extensión de cadena suplementaria o separada.

30 En particular en base a la fórmula global (I), se pueden estimar los índices promedios n*a y n*b para cada tipo de resto (unidad) A) y B), en particular para z= 2 para una conversión total a partir de la relación de equivalentes r = CO₂H/OH, el ratio r1= COOH anhídrido / COOH ácido y la funcionalidad m de dicho poliol para la relación siguiente:

$$n_{MED} * a = [m * (1-r) * (r_1 + 1)] / [m * r * ((r_1/2) + 1) + (1-m) * (r_1 + 1)]$$

$$n_{MED} * b = [m * r * r_1] / [m * r * ((r_1/2) + 1) + (1-m) * (r_1 + 1)]$$

Hay que recordar que $n_{MED} * a + n_{MED} * b = n$ promedio (n_{med}), ya que $a + b = 1$.

35 Una funcionalidad media de grupos acrilatos f por producto acrilado puede estimarse (calculada) a partir de n promedio n_{med} descrito anteriormente, de la funcionalidad m de dicho poliol y de la fórmula (I). Así, f se define, en particular para z= 2, según la fórmula siguiente:

$$f = (m-2) * n_{med} + m$$

40 Hay que recalcar que en el caso de una mezcla de 2 polioles de funcionalidades m1 y m2 con proporciones molares respectivas x1 y x2 ($x_1 + x_2 = 1$) en dicha mezcla, en este caso, la funcionalidad m a utilizar es la media en número (molar) de dos polioles según la relación siguiente:

$$m \text{ promedio} = x_1 * m_1 + x_2 * m_2$$

En el caso de una mezcla de varios polioles de índice i de funcionalidad m_i y de proporciones molares x_i ($\sum_i x_i = 1$), la funcionalidad media m será igual a $m = \sum_i x_i * m_i$.

45 Preferiblemente, n promedio n_{med} varía de 0,2 a 10, preferiblemente de 0,35 a 8, más preferiblemente de 0,35 a 6 y aún más preferiblemente de 0,4 a 2,5.

50 Dicho producto acrilado de la invención puede comprender acrilatos de estructura lineal y/o ramificada. Por definición, no puede comprender una estructura reticulada la cual así está excluida. Estructura lineal significa en este texto una cadena lineal con posibilidad de comprender grupos acrilatos laterales y una cadena ramificada derivada de tal cadena esencialmente por la adición de Michael sobre dichos acrilatos laterales con formación de eslabones éter-éster acrilatos laterales.

Un segundo objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de dicho producto acrilado tal como se ha definido anteriormente según la invención.

Dicho procedimiento de preparación de un producto tal como se ha definido según la invención comprende las etapas siguientes:

- 5 i) La mezcla en un reactor de dicho poliol a) del ácido acrílico b), de dicho anhídrido o dicho poliácido c) y en proporciones tales que la relación molar global $r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$ sea inferior a 1, en particular superior a $[(m-1)*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, preferiblemente superior a $1,05*[(m-1)*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97 y más preferiblemente superior a $1,10*[(m-1)*(r_1+1)]/[m*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, siendo $r_1 = \text{CO}_2\text{H}_a/\text{CO}_2\text{H}_b$ estando en el intervalo de 0,01 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,35 y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, más particularmente para $z = 2$ y

10 en presencia de un catalizador ácido de esterificación y de un disolvente que forma un azeótropo con agua para formar la mezcla de reacción, seguido de

- 15 ii) poner a reflujo dicha mezcla de reacción, con reacciones simultáneas o sucesivas y alternas de esterificación, por reacción del ácido acrílico b) y/o de dicho anhídrido o poliácido c) con un hidroxilo de dicho poliol a) con formación de ésteres acrilatos hidroxilados y de eterificación por reacción de adición de Michael de un hidroxilo de dicho poliol o dicho acrilato hidroxilado formado sobre un grupo acrilato y/o el ácido acrílico b) y esterificación de los grupos hidroxilo de dicho poliol y de dichos acrilatos hidroxilados por dicho anhídrido o diácido y eliminación progresiva del agua de esterificación, con
- 20 iii) prolongación de la reacción hasta consumo completo de las funciones OH ($I_{\text{OH}} < 20 \text{ mg KOH/g}$) mediante reacciones de Michael y de esterificación con dicho ácido acrílico b) y de dicho anhídrido o diácido c),
- iv) neutralización de dicho catalizador ácido antes de la recuperación del producto final, por eliminación de dicho disolvente, sin ninguna otra etapa específica de purificación requerida.

25 Otro objetivo de la presente invención se refiere a una composición reticulable, que comprende al menos un producto de la invención tal como se ha descrito anteriormente o como se ha obtenido por el procedimiento descrito anteriormente.

En el caso particular en el que el Mn calculado de dicho producto acrilado según la invención sea superior a 1000, preferiblemente superior a 1500, dicha composición puede comprender además de dicho producto, al menos un diluyente reactivo, seleccionado entre los monómeros acrilados preferiblemente multifuncionales. El papel esencial de este diluyente, si es necesario, es ajustar la viscosidad en función de la aplicación final.

30 Más particularmente, dicha composición es una composición reticulable, preferiblemente por radiación, en particular por radiación UV en presencia de un sistema fotoiniciador o por haz de electrones (HE) en ausencia de sistema fotoiniciador y/o mediante un sistema de iniciación radicalaria térmica, en particular mediante un sistema de iniciación por peróxido (P-cure) y/o por adición de Michael (M-cure) o por un sistema mixto, en particular por reticulación dual (dual cure), más particularmente en presencia de al menos dos sistemas de reticulación citados anteriormente.

35 Igualmente la invención cubre la utilización de dicho producto tal como se ha descrito anteriormente o como se ha obtenido mediante un procedimiento tal como se ha definido según la invención en composiciones reticulables que presentan una baja proporción de contracción, preferiblemente en composiciones reticulables de revestimientos. Más particularmente, tal utilización se aplica a composiciones de revestimientos pigmentados o no pigmentados, preferiblemente entre pintura, barniz, tinta, adhesivo o una composición para moldeo o una composición de estanqueidad o una composición de material compuesto o una composición de sellado químico o una composición para impresión 3D o una composición para objetos en 3D capa por capa.

40 Finalmente, la invención se refiere también al producto terminado reticulado en particular seleccionado entre los revestimientos pigmentados o no pigmentados reticulados, preferiblemente entre las pinturas, barnices, tintas, adhesivos o producto terminado seleccionado entre las piezas moldeadas, juntas de estanqueidad, los materiales compuestos, los sellados químicos, impresiones 3D u objetos en 3D capa por capa, producto terminado que resulta de la utilización de al menos un producto tal como se ha definido anteriormente o como se ha obtenido mediante un procedimiento tal como se ha definido anteriormente según la invención o de la reticulación de una composición reticulable como se ha definido anteriormente según la invención.

50 Los ejemplos que siguen se presentan a título de ilustración de la invención y de sus rendimientos y no limitan de ninguna manera el alcance de la invención.

Ejemplos

- 1) Materias primas utilizadas (véase tabla 1)

Tabla 1: materias primas utilizadas

Nombre comercial (REF)	Nombre químico	Nombre abreviado	Proveedor	Función según la invención	Funcionalidad
THP (hidro) en escamas	Trimetilol- propano	TMP	BASF	Poliol a)	3
TEG	Trietilenglicol	TEG	SABIC	Poliol a)	2
Anhídrido ftálico	Anhídrido ftálico	AnPt	ATMOSA	Anhídrido carboxílico c)	2
Acido acrílico glacial	Acido acrílico	AA	Arkema	Acido acrílico b)	1
Tolueno	Tolueno	Tol	TOTAL	Disolvente	
MSA E-pure	Acido metanosulfónico	AMS	Arkema	Catalizador	
Hidroquinona extra pura	Hidroquinona	HQ	Rhodia	Inhibidor	
TIB KAT® 256	Oxido de monobutil- estaño	OMBE	TIB Chemicals	Catalizador	
Darocur® 1173	2-hidroxi-2-metil- fenil-propan-1- ona	PI-1	BASF	Fotoiniciador	
Dipropilamina	Dipropilamina	DPA	BASF	Agente neutralizante vs catalizador	
Grinolit® V51-31	Triglicidil-éter de trimetilol- propano	TGETMP	EMS	Agente neutralizante vs b) para reducir b) residual	
Trifenilfosfina	Trifenilfosfina	TPP	Rhodia	Catalizador COOH vs epoxi	

2) Preparación de los productos según la invención

2.1) Modo operatorio para ejemplos según la invención (ejemplos 1 a 2)

5 Las relaciones r y r_1 citadas a continuación en los ejemplos corresponden:

- r , a la relación global de equivalentes $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{OH}$,
- r_1 , a la relación de equivalentes $-\text{CO}_2\text{H}$ que proviene del anhídrido o del diácido c) / $-\text{COOH}$ que proviene del ácido acrílico b) o $r_1 = (\text{CO}_2\text{H})_c / (\text{CO}_2\text{H})_b$.

Ejemplo 1

10 Preparación de un poliéster hidroxilado (diol) A-1 utilizado como poliol a)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de palas y conectado un vaso florentino con su refrigerante (dispositivo que permite la retirada continua de agua de esterificación), de una entrada de nitrógeno (para atmósfera inerte) y de una sonda termométrica, se introdujeron: 669,1 g de trietilenglicol (4,461 moles), 329,9 g de anhídrido ftálico (2,229 moles) y 1,0 g de óxido de monobutilo de estaño (0,005 moles).

La mezcla de reacción se llevó progresivamente a dos niveles de temperatura 100 y 150°C durante 5 horas, luego a 210-220°C durante 7 horas, hasta un índice de ácido inferior a 5 mg KOH/g en el momento de la interrupción de la esterificación efectuada por enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 4,0 ml de agua.

Se obtuvo un producto Poliéster hidroxilado A-1 que tiene las características siguientes:

5 Aspecto: transparente

Acidez residual o índice de ácido del producto: 3,0 mg KOH/g

Índice OH del producto: 260 mg KOH/g

Mn calculado a partir del índice OH y una funcionalidad de 2, que da Mn= 430 g/mol.

Preparación de un Poli(ftalo-éter-éster acrilato) B-1 según la invención

10 Se utilizó como polioli una mezcla de polioles a base de polioli (diol) hidroxilado A-1 del ejemplo 1 y de TMP y con $r = 0,926$ y $r_1 = 0,191$.

15 En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de palas y conectado un vaso florentino con su refrigerante (dispositivo que permite la retirada continua de agua de esterificación bajo reflujo del disolvente), de una entrada de aire (borboteo de aire) y de una sonda termométrica, se introdujeron: 264,8 g de ácido acrílico (AA) (3,678 moles), 212,3 g de Poliéster diol A-1 del ejemplo 1 (0,494 moles), 167,1 g de trimetilol-propano (TMP) (1,247 moles), 51,9 g de anhídrido ftálico (0,351 moles), 250,7 g de tolueno, 10,3 g de ácido metanosulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-ac) (0,075 moles), 3,7 g de hidroquinona (HQ) (0,003 moles).

20 La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 10 horas, pasando así de una temperatura de 105°C (inicio de la ebullición) a 115°C, hasta un índice de ácido bajo < 15 mg KOH/g en el momento de la interrupción de la esterificación efectuada por enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 75 ml de agua.

25 Esta fase orgánica se neutralizó a 50°C por adición de 10,6 g de dipropilamina (0,105 moles) y bajo agitación durante 1 h antes de destilación a vacío a 80-95°C y 200-100 milibares hasta la eliminación completa del disolvente con tolueno residual $< 0,1\%$. Entonces se añadieron 25,5 g de triglicidil-éter de trimetilol-propano (0,084 moles) y 3,1 g de trifenilfosfina (0,012 moles), luego se elevó progresivamente la temperatura hasta 13°C que se mantuvo hasta un índice de ácido residual < 10 mg KOH/g.

Se obtuvo un producto poli(ftalo-éter-éster acrilato) B-1 que tenía las características siguientes:

Aspecto: transparente

Turbidez: 9%

Viscosidad a 25°C: 8 Pa.s

30 Acidez residual o índice de ácido del producto: 7 mg KOH/g

Índice OH del producto: < 20 mg KOH/g.

Las características moleculares de B-1 se presentan en la tabla 2 a continuación.

Se realizó, por simple mezcla en frío, una formulación F-1 según la composición centesimal siguiente:

B-1: 96%

35 PI-1: 4%

Características de la formulación F-1

Reactividad: 30 m/min

Dureza Persoz: 180 s

Flexibilidad: 20 nm

40 Resistencia a la acetona: > 300 s

Ejemplo 2

Preparación de un poli(ftalo-éter-éster acrilato) B-2 según la invención

Se utilizó como polioli a) el TMP con $r = 0,836$ y $r_1 = 0,235$.

- 5 En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de palas y conectado un vaso florentino con su refrigerante (dispositivo que permite la retirada continua de agua de esterificación bajo reflujo de disolvente), de una entrada de aire (borboteo de aire) y de una sonda termométrica, se introdujeron: 324,8 g de ácido acrílico (AA) (4,511 moles), 297,6 g de trimetilpropano (TMP) (2,221 moles), 78,4 g de anhídrido ftálico (0,529 moles), 244,3 g de tolueno, 13,7 g de ácido metanosulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-ac) (0,100 moles), 1,5 g de hidroquinona (HQ) (0,001 moles).
- La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 18 horas, pasando así de una temperatura de 105°C (inicio de la ebullición) a 115°C, hasta un índice de ácido bajo < 15 mg KOH/g en el momento de la interrupción de la esterificación efectuada por enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 95 ml de agua.
- 10 Esta fase orgánica se neutralizó a 50°C por adición de 14,2 g de dipropilamina (0,140 moles) y bajo agitación durante 1 h antes de destilación a vacío a 80-95°C y 200-100 milibares hasta la eliminación completa del disolvente (con tolueno residual < 0,1%). Entonces se añadieron 22,3 g de triglicidil-éter de trimetilol-propano (0,074 moles) y 3,3 g de trifenilfosfina (0,013 moles), luego se elevó progresivamente la temperatura hasta 125°C que se mantuvo hasta un índice de ácido residual < 10 mg KOH/g.
- 15 Se obtuvo un producto poli(ftalo-éter-éster acrilato) B-2 que tenía las características siguientes:
- Aspecto: transparente
- Turbidez: 10%
- Viscosidad a 50°C: 20 Pa.s
- Acidez residual o índice de ácido del producto: 8 mg KOH/g
- 20 Índice OH del producto: < 20 mg KOH/g.
- Las características moleculares de B-2 se presentan en la tabla 2 a continuación.
- Se realizó, por simple mezcla en frío, una formulación F-2 según la composición centesimal siguiente:
- B-2: 96%
- PI-1: 4%
- 25 Características de la formulación F-2
- Reactividad: 40 m/min
- Dureza Persoz: 290 s
- Flexibilidad: 25 nm
- Resistencia a la acetona: > 300 s
- 30

Tabla 2: características moleculares de los productos B-1 y B-2 según la invención

REF	Poliol a)	m o m promedio poliola)	$r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$	$r_1 = \frac{(\text{CO}_2\text{H})_a}{(\text{O}_2\text{H})_b}$	n_{med}^*a promedio (cal)	n_{med}^*b promedio (cal)	a	n_{med}	Mn calc (g/mol)	Mn GPC (Dalton)	f promedio/mol (calc)	DA mmoles/g (calc)
B-1	TMP y A-1	2,72	0,926	0,191	0,335	0,337	0,50	0,672	599	1200	3,20	5,34
B-2	TMP	3,00	0,836	0,235	1,831	0,885	0,67	2,716	1021	1900	5,72	5,60

Métodos de medida y de caracterización

Determinación del aspecto: se observó visualmente el producto a la luz del día, a través de un frasco de vidrio blanco de 60 ml y se distinguió si el producto era:

- transparente: ninguna turbidez, es comparable al agua,
- 5 - velado: ya no permite una visión nítida a través del frasco,
- turbio: frasco opaco, no se puede percibir ninguna imagen a través del frasco.

Determinación de la turbidez: es el porcentaje de luz difusa con respecto a la luz total transmitida por la muestra contenida en una cubeta transparente de 50 ml (60 mm x 40 mm x 20 mm). La medida se efectuó con ayuda de un espectrocolorímetro "Colorquest XE"® Hunterlab.

- 10 Determinación de la viscosidad Noury: se midió el tiempo de recorrido, en el líquido a caracterizar, de una bola de acero sometida a su gravedad. La norma AFNOR XP.T51-213 precisa en particular la geometría del recipiente, el diámetro de la bola (2 mm) y el recorrido de la bola (104 mm). En estas condiciones, la viscosidad dinámica es proporcional al tiempo de recorrido de la bola con 1 segundo correspondiente a 0,1 Pa.s.

- 15 Determinación del índice de ácido (IA): se expresó la acidez del producto a caracterizar en miligramos de potasa equivalente por gramo de producto. Para ello, se efectuó una valoración ácido-base en las condiciones siguientes: un peso p de producto (con exactitud aproximadamente 10 gramos) se disolvió en 50 ml de una mezcla de tolueno / etanol (2 vol / 1 vol). Después de completa disolución, se valoró con una disolución de potasa de normalidad N (con exactitud aproximadamente 0,1 N). El punto equivalente se detectó con un electrodo combinado unido a una bureta automática (aparato de valoración automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministraba el volumen equivalente V_E . Después de la realización de un ensayo en blanco (50 ml de la mezcla tolueno / etanol solo) que permite determinar el volumen equivalente V_B , se calculó el índice de ácido (IA) mediante la fórmula siguiente:
- 20

$$IA = (V_E - V_B) \cdot N \cdot 56,1 / p \text{ con } V_E \text{ y } V_B \text{ en ml, } N \text{ en mol/l y } p \text{ en gramo.}$$

- 25 Determinación del índice de hidroxilo (IOH): el índice de hidroxilo del producto a caracterizar se expresa en miligramos de potasa equivalente por gramo de producto. Para ello, a su vez se efectuó una valoración ácido-base después de acetilación en las condiciones siguientes: un peso p de producto (con exactitud aproximadamente 10 gramos) se disolvió en exactamente 10 ml de una mezcla acetilante (ácido para-toluenosulfónico monohidrato: 10 g; anhídrido acético: 60 g; acetato de etilo: 500 g). Se hizo reaccionar en erlenmeyer cerrado durante 30 minutos bajo agitación a 50°C. Se enfrió a temperatura ambiente luego se hidrolizó el anhídrido acético en exceso por adición de 2 ml de agua que se dejó reaccionar durante 2 minutos a temperatura ambiente, luego por adición de 10 ml de una disolución hidrolizante [piridina / agua] (3 vol / 2 vol) que se dejó reaccionar durante 5 minutos a temperatura ambiente. Luego se añadieron 60 ml de disolvente [butanol / tolueno] (2 vol / 1 vol). Después de homogeneización, se valoró con una disolución de potasa normalizada N (con exactitud aproximadamente 0,5 N). El punto equivalente se detectó con un electrodo combinado conectado a una bureta automática (aparato de valoración automático "716 DMS Titrimo"® Metrohm) que suministraba el volumen equivalente V_E . Después de la realización de un ensayo en blanco (10 ml de la mezcla acetilante + 2 ml de agua + 10 ml de disolución hidrolizante + 60 ml de disolvente) que permitió determinar el volumen equivalente V_B , se calculó el índice de hidroxilo (IOH) para las fórmulas siguientes:
- 30
- 35

$$IOH^* = (V_B - V_E) \cdot N \cdot 56,1 / p \text{ con } V_E \text{ y } V_B \text{ en ml, } N \text{ en mol/l y } p \text{ en gramo}$$

IOH*: índice de hidroxilo aparente

$$IOH = IOH^* + IA$$

- 40 Determinación de la reactividad: la formulación se aplicó en película de 12 μm sobre una tarjeta de contraste ("Penoparc charts form 1B"® Leneta), luego se reticuló con ayuda de una lámpara Fusion Hg de 120 W/cm. Se midió la velocidad de paso mínima necesaria (en m/min) para obtener una película seca al tacto.

Para los ensayos siguientes de dureza, flexibilidad y de resistencia a la acetona, las películas fotoreticuladas se dejaron en una sala climatizada (T= 23°C) durante 24 horas después de reticulación y antes de las medidas.

- 45 Determinación de la dureza Persoz según la norma ISO 1522: la formulación a examinar se aplicó en película de 100 μm sobre una placa de vidrio y reticulada con una lámpara Fusion Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min.

Se midió el número de oscilaciones antes de la amortiguación de las oscilaciones (paso de 12° a 4° de amplitud) de un péndulo al contacto de la placa de vidrio revestida según la norma ISO 1522.

- 50 Determinación de la flexibilidad: la formulación se aplicó en película de 100 μm sobre una placa de acero lisa de 25/10 mm de espesor (D-46® Q-Panel), luego se reticuló con una lámpara Fusion Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min.

Se curvó la placa revestida sobre mandriles cilíndricos según la norma ISO 1519. Se expresó el resultado por el valor (en mm) del radio de curvatura más bajo que se puede aplicar al revestimiento sin que se fisure, ni se desprenda del soporte.

- 5 Determinación de la resistencia a la acetona: la formulación se aplicó en película de 12 μm sobre una placa de vidrio, luego se reticuló con una lámpara Fusion Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min. Se frotó el revestimiento con un paño embebido de acetona. El resultado es el tiempo (expresado en segundo) por allá del cual la película se desprende y/o se desagrega.

Peso molecular medio en número M_n :

- 10 M_n calc: M_n teórico calculado a partir de n_{MED}^*a y n_{MED}^*b según el método precisado en la descripción, en particular para $z = 2$:

$$M_n \text{ calc} = M[\text{R}(\text{OR}_1)_m] + a \cdot n_{\text{MED}}^*M[\text{A}] + b \cdot n_{\text{MED}}^*M[\text{B}] \text{ (en g / mol)}$$

Con:

- Término constante: $M[\text{R}(\text{OR}_1)_m] = M[\text{R}(\text{OH})_m] + 54 \cdot m$
- Resto A: $M[\text{A}] = M[\text{R}(\text{OH})_m] + 54 \cdot (m-1)$
- 15 • Resto B: $M[\text{B}] = M[\text{R}(\text{OH})_m] + M(\text{R}2) + 54 \cdot (m-1)$

M_n medido: medido por GPC en THF como disolvente y M_n expresado en equivalentes de poliestireno sobre columnas calibradas con patrones de poliestireno.

Funcionalidad media en número del producto en acrilatos (véase descripción):

- 20 Densidad en acrilatos DA: a partir de f tal como se ha definido anteriormente dividiendo por M_n calculado (véase la definición en la descripción).

$$DA = 1000 \cdot f / M_n.$$

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto acrilado multifuncional, en particular oligómero acrilado multifuncional, caracterizado porque tiene una funcionalidad media en número f superior a 2,1, preferiblemente de al menos 2,5 y más preferiblemente de 2,75 a 20 y aún más preferiblemente de 3 a 14 grupos acrilatos por mol de dicho producto y en particular con una densidad de dichos grupos acrilatos DA que va de 2 a 12 mmoles por g de dicho producto, siendo dicho producto el producto de reacción por esterificación y por eterificación por reacción de adición de Michael, entre:
- 10 a) un poliol R(OH)_m o una mezcla de polioles R(OH)_m, de funcionalidad m de al menos 3, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente de 4 a 6 para un solo poliol presente y una funcionalidad OH media en número superior a 2,1, preferiblemente superior a 2,3, más preferiblemente de al menos 2,5 y hasta 6 para una mezcla de dichos polioles y
- 15 b) ácido acrílico representado por R₁OH,
- teniendo lugar dicha reacción entre a) y b) en presencia de c) al menos un anhídrido carboxílico cíclico o su forma poliácido carboxílico R₂(CO₂H)_z, de funcionalidad z en grupos carboxi (-CO₂H) de al menos 2 y que va hasta 4, preferiblemente de 2 a 3, más preferiblemente 2 con:
- la relación r₁ en número de grupos carboxi de dicho anhídrido c) con respecto a los de b) ácido acrílico, r₁ = (CO₂H)_c/(CO₂H)_b que va de 0,01 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,35, más preferiblemente de 0,1 a 0,3
- 20 - estando los grupos carboxi globalmente en defecto con respecto a los grupos hidroxilo de dicho poliol a), con r = CO₂H/OH < 1, en particular inferior o igual a 0,97
- comprendiendo dicho producto acrilado en su composición a la vez:
- unidades A) de oligoéter-éster acrilato provenientes de la reacción de a) y de b), formadas por una reacción de adición de Michael:
- de los grupos OH de dicho poliol a) o
- 25 - de los grupos OH de acrilatos parciales hidroxilados formados, sobre la insaturación del ácido acrílico b) o sobre la insaturación de uno de los acrilatos formados por esterificación por b) y esterificación simultánea por b) de dicho poliol a) y de dichos acrilatos parciales hidroxilados o (esterificación simultánea) por los grupos carboxi del aducto carboxilado de Michael formado entre a) y b) y
- 30 - de las unidades B) oligoésteres acrilatos provenientes de c) por reacción de esterificación por dicho anhídrido o por su forma poliácido c) de dicho poliol a) o de dichos acrilatos parciales hidroxilados o de los éter-éster acrilatos hidroxilados formados
- y siendo dicho producto acrilado una mezcla de productos acrilados que comprenden al menos un producto acrilado p1 que asocia químicamente en su estructura molecular los dos tipos de unidades A) y B) como se han definido anteriormente.
- 35 2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque su composición global está representada por la fórmula media general (I) siguiente:
- $$R_1O - [[A]_a - [B]_b]_n - R(OR_1)_{m-1} \quad (I)$$
- representando a y b la fracción molar media de cada unidad A) y B) por unidad media global de dicho producto y con a + b = 1 y a/b que va de 0,15 a 22, preferiblemente de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 5, siendo n el número de unidades globales repetitivas, con n promedio por mol de producto n_{med} que va de 0,2 a 10, preferiblemente de 0,35 a 8, más preferiblemente de 0,35 a 6 y aún más preferiblemente de 0,4 a 2,5.
- 40 3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende dicho producto p1 y que dicho producto p1 tiene una estructura molecular definida según la fórmula general (II) siguiente:
- 45 (R₁O)_{m-1}-R-[O-CH₂CH₂-CO₂-R(OR₁)_{m-2}]_a[O₂C-R₂(CO₂X)_{z-2}-CO₂-R(OR₁)_{m-2}]_b]-OR₁ (II)
- y con presencia de al menos 4 productos de n diferente, que corresponden a n = 0 y n = 1, n = 2 y n = 3
- con:

- siendo R₁ el radical acrililo, siendo R el radical residual de dicho poliol R(OH)_m o que representa un radical promedio de una mezcla de polioles,
 - siendo R₂ el residuo de valencia z de dicho anhídrido o su forma poliácido carboxílico y siendo X -R(OR₁)_{m-1} donde X pudiendo ser esencialmente, es decir con más del 95% -R(OR₁)_{m-1} y el resto (menos de 5%) de X siendo H, en particular con un índice de ácido que no sobrepasa 15 mg KOH/g, más particularmente que no sobrepasa 10 mg KOH/g
 - siendo n el número de unidades repetitivas y
 - siendo a y b las fracciones molares respectivas de las unidades particulares en la unidad repetitiva global con la relación a/b que va de 0,15 a 22, preferiblemente de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 5.
- 5
- 10 4. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende además de dicho producto p1, el producto p2 oligoéter-éster acrilato a base de unidades A) de fórmula general (III) siguiente:
- $$(R_1O)-[R[OR_1]_{m-2}-O-(C=O)-CH_2-CH_2-O-]_n-R-(OR_1)_{m-1} \quad (III)$$
- con presencia de al menos 4 productos de n diferentes y que corresponden a n = 0 y n = 1, n = 2 y n = 3 y siendo n el número de unidades repetitivas.
- 15 5. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende además de dicho producto p1, el producto p3 oligoéster acrilato de fórmula general (IV) siguiente:
- $$(R_1O)-[R[OR_1]_{m-2}-O-(C=O)-R_2(C=O)O-]_n-R-(OR_1)_{m-1} \quad (IV)$$
- con presencia de al menos 4 productos de n diferentes y que corresponden a n = 0 y n = 1, n = 2 y n = 3 y siendo n el número de unidades repetitivas.
- 20 6. Producto según la reivindicación 5, caracterizado porque comprende un producto p2 tal como se ha definido según la fórmula (III) de la reivindicación 4, dicho producto p1 es tal como se ha definido según la fórmula (II) de la reivindicación 3 y que los 3 productos p1, p2, y p3 así definidos, comprenden cada uno al menos un quinto producto que corresponde a n = 4 y opcionalmente un producto suplementario que corresponde a n = 5.
- 25 7. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho producto p1 es el de la fórmula general (V) siguiente:
- $$(R_1O)-[R[OR_1]_{m-2}-O_2C-CH_2-CH_2-O-]_n-R-(OR_1)_{m-2}-O_2C-R_2(CO_2-X_1)_{z-2}-CO_2-X_2 \quad (V)$$
- siendo R₂ el radical de valencia z que corresponde a dicho anhídrido carboxílico o dicho ácido policarboxílico y
- 30 pudiendo ser X₁ y X₂ idénticos o diferentes y seleccionados entre:
- -R(OR₁)_{m-1} o
 - -R(OR₁)_{m-2}[O-CH₂-CH₂-CO₂-R(OR₁)_{m-2}]_n-(OR₁) o
 - en parte H o
 - en parte residuo de un agente bloqueante reactivo, en particular monofuncional reactivo con el grupo carboxi.
- 35
- 40 8. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la distribución molecular global de n de dicho producto es tal que representa al menos 80% en peso para n que va de 0 a 4 y no más de 20% en peso de dicha distribución para n siendo superior a 4, preferiblemente con un peso medio en número Mn de dicho producto medido por GPC en THF y expresado en equivalentes de poliestireno que va de 500 a 10000 y más preferiblemente de 600 a 6000.
- 45 9. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho poliol a) tiene una funcionalidad m para poliol a) solo, de al menos 3 y que dicho producto comprende productos p2 oligoéter-éster acrilatos lineales según la fórmula general (III) y además al menos un producto oligoéter-éster acrilato de estructura ramificada (o de cadena ramificada).
10. Producto acrilado, caracterizado porque es susceptible de obtenerse por reacciones simultáneas o sucesivas y alternas entre a) un poliol R(OH)_m o mezcla de polioles R(OH)_m de funcionalidad m de al menos 3, preferiblemente de 3 a 6, más preferiblemente de 4 a 6, para un poliol a) solo o de funcionalidad media en número (sobre m) superior a 2,1, preferiblemente superior a 2,3, más preferiblemente de al menos 2,5 y

- hasta 6 para una mezcla de polioles R(OH)_m y b) el ácido acrílico (R₁OH) en defecto con respecto a a) y en presencia de c) al menos un anhídrido carboxílico cíclico o de su forma poliácido de funcionalidad z de grupos carboxi que van de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3, más preferiblemente de 2, con una relación global $r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$ inferior a 1, en particular superior a $[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, preferiblemente superior a $1,05^*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, y más preferiblemente superior a $1,10^*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97 siendo, r_1 la relación de los grupos carboxi de c) sobre los grupos carboxi de b) ácido acrílico $r_1 = (\text{carboxy})_c/(\text{carboxi})_b$, más particularmente para $z = 2$.
- 5 11. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho poliol a) se selecciona entre monómeros polioles y/u oligómeros polioles con Mn para oligómeros polioles que no sobrepasan 700, preferiblemente que no sobrepasan 600.
- 10 12. Producto según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho poliol es un monómero poliol y se selecciona entre: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, isosorbida, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol, ditrimetilolpropano, eritrol, xilitol, dipentaeritrol, sorbitol, incluidos los derivados alcoxilados de los polioles citados.
- 15 13. Producto según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho poliol es un oligómero poliol entre poliéter-polioles, poliéster-polioles, oligómeros acrílicos hidroxilados opcionalmente alcoxilados y en particular que está presente en mezcla con al menos otro poliol a), preferiblemente un poliol monómero tal como se ha definido según la reivindicación 12.
- 20 14. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho poliol a) de funcionalidad de al menos 3, está presente un segundo poliol diferente del primero de funcionalidad de al menos 2, preferiblemente siendo este segundo poliol un oligoéster diol, más preferiblemente que comprende como componente en su unidad repetitiva dicho anhídrido c) o su forma poliácido.
- 25 15. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque dicho anhídrido policarboxílico c) o su forma poliácido o isómero de este último se selecciona entre los anhídridos policarboxílicos o poliácidos carboxílicos aromáticos o cicloalifáticos o alifáticos, pudiendo estar las estructuras cicloalifáticas o alifáticas insaturadas.
- 30 16. Producto según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho anhídrido policarboxílico o poliácido o dicho isómero de este último es aromático y en particular se selecciona entre: anhídrido ftálico (o-), diácido iso o tereftálico, anhídrido o diácido nafténico, anhídrido o poliácido trimelítico, anhídrido piromelítico o tetraácido piromelítico, preferiblemente teniendo dicho anhídrido o poliácido una funcionalidad de 2.
- 35 17. Producto según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho anhídrido o su forma poliácido se selecciona entre los anhídridos y diácidos correspondientes cicloalifáticos, en particular entre el anhídrido y diácido tetrahidroftálico, anhídrido y diácido dihidroftálico, anhídrido y diácido nádico (biciclo(2,2,1)hepta-5-eno 2,3 dicarboxílico) o anhídrido y diácido ciclohexano dicarboxílico.
- 40 18. Producto según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho anhídrido o ácido es alifático y en particular se selecciona entre: anhídrido y diácido maleico, diácido fumárico, anhídrido y diácido itacónico, anhídrido y diácido succínico.
- 45 19. Producto según la reivindicación 15, caracterizado porque dicho anhídrido o ácido se selecciona entre: ftálico (o-), diácido iso o tereftálico, anhídrido y diácido tetrahidroftálico, anhídrido y diácido dihidroftálico, anhídrido y diácido nádico, anhídrido y diácido maleico, diácido fumárico, anhídrido y diácido itacónico, anhídrido y diácido succínico.
- 50 20. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque dicho anhídrido o poliácido es una mezcla de al menos dos anhídridos y/o poliácidos c).
21. Procedimiento de preparación de un producto tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque comprende:
- i) la mezcla en un reactor de dicho poliol a) del ácido acrílico b), de dicho anhídrido o dicho poliácido c) y en proporciones tales que la relación molar global $r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$ sea inferior a 1, en particular superior a $[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, preferiblemente superior a $1,05^*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97 y más preferiblemente superior a $1,10^*[(m-1)^*(r_1+1)]/[m^*((r_1/2)+1)]$ y que va hasta 0,97, siendo $r_1 = (\text{CO}_2\text{H})_c/(\text{CO}_2\text{H})_b$ estando en el intervalo de 0,01 a 0,4, preferiblemente de 0,05 a 0,35 y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, más particularmente para $z = 2$ y en presencia de un catalizador ácido de esterificación y de un disolvente que forma un azeótropo con el agua para formar la mezcla de reacción, seguido de

- 5 ii) poner a reflujo dicha mezcla de reacción, con reacciones simultáneas o sucesivas y alternas de esterificación, por reacción del ácido acrílico b) y/o de dicho anhídrido o poliácido c) con un hidroxilo de dicho poliol a) con formación de ésteres acrilatos hidroxilados y de esterificación por reacción de adición de Michael de un hidroxilo de dicho poliol o dicho acrilato hidroxilado formado sobre un grupo acrilato y/o el ácido acrílico b) y esterificación de los grupos hidroxilo de dicho poliol y de dichos acrilatos hidroxilados por dicho anhídrido o diácido y eliminación progresiva del agua de esterificación, con
- 10 iii) prolongación de la reacción hasta consumo completo de las funciones OH ($I_{OH} < 20$ mg KOH/g) mediante reacciones de adición de Michael y de esterificación con dicho ácido acrílico b) y dicho anhídrido o diácido c),
- iv) neutralización de dicho catalizador ácido antes de la recuperación del producto final, por eliminación de dicho disolvente, sin ninguna otra etapa específica de purificación requerida.
- 15 22. Composición reticulable, caracterizada porque comprende al menos un producto tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 20, o como se ha obtenido por un procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 21.
23. Composición según la reivindicación 22, caracterizada porque en el caso en el que el Mn calculado de dicho producto es superior a 1000, preferiblemente superior a 1500, comprende además de dicho producto, al menos un diluyente reactivo, seleccionado entre los monómeros acrílicos preferiblemente multifuncionales.
- 20 24. Composición según la reivindicación 22 ó 23, caracterizada porque es una composición reticulable, preferiblemente por radiación, en particular por radiación UV en presencia de un sistema fotoiniciador o por haz de electrones (HE) en ausencia de sistema fotoiniciador y/o por un sistema de iniciación radicalaria térmica, en particular por sistema de iniciación peróxido (P-cure) y/o por adición de Michael (M-cure) o por un sistema mixto, en particular por reticulación dual (dual cure) y más particularmente con presencia de al menos dos sistemas de reticulación citados anteriormente.
- 25 25. Composición según una de las reivindicaciones 22 a 24, caracterizada porque se trata de una composición de revestimientos pigmentados o no pigmentados, preferiblemente entre pintura, barniz, tinta, adhesivo o de una composición de moldeo o de una composición de estanqueidad o de una composición de material compuesto o de una composición de sellado químico o de una composición para impresión 3D o de una composición para objetos en 3D capa por capa.
- 30 26. Utilización de un producto tal como se ha definido según una de las reivindicaciones a 1 a 20 o como se ha obtenido por un procedimiento tal como se ha definido según la reivindicación 21, en composiciones reticulables, en particular en composiciones reticulables que presentan una proporción baja de contracción, preferiblemente en composiciones reticulables de revestimientos.
- 35 27. Utilización según la reivindicación 26, caracterizada porque se aplica a composiciones de revestimientos pigmentados o no pigmentados, preferiblemente entre pintura, barniz, tinta, adhesivo o de una composición de moldeo o de una composición de estanqueidad o de una composición de material compuesto o de una composición de sellado químico o de una composición para impresión 3D o de una composición para objetos en 3D capa por capa.
- 40 28. Producto terminado reticulado, en particular seleccionado entre los revestimientos pigmentados o no pigmentados, preferiblemente entre pinturas, barnices, tintas, adhesivos o seleccionado entre las piezas moldeadas, juntas de estanqueidad, materiales compuestos, sellados químicos, impresiones 3D u objetos en 3D capa por capa, caracterizado porque resulta de la utilización de al menos un producto tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 20 o como se ha obtenido por un procedimiento tal como se ha definido según la reivindicación 21 o de la reticulación de una composición reticulable tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 22 a 25.
- 45