(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 775 277**

(51) Int. Cl.:

C09D 133/04	(2006.01)
C09D 4/00	(2006.01)
C09D 135/02	(2006.01)
C09D 167/07	(2006.01)
C09D 171/02	(2006.01)
C08F 220/10	(2006.01)
C08F 290/06	(2006.01)
C09J 151/08	(2006.01)
C08F 222/10	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2014** **PCT/FR2014/050633**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14147340**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2014** **E 14716889 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019** **EP 2976399**

(54) Título: **Composiciones reticulables a base de compuestos de derivados (met)acrilos de dianhidrohexitol**

(30) Prioridad:

19.03.2013 FR 1352452

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 277 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones reticulables a base de compuestos de derivados (met)acrilos de dianhidrohexitol

Campo técnico de la invención

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

Técnica anterior

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

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

La utilización de polímeros de fuentes biológicas, es decir realizados a partir de materias primas de origen natural, ya se ha descrito. En particular, la publicación de L. Jasinska y de C. E. Koning ("Unsaturated, biobased polyesters and their cross-linking via radical copolymerization", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Volumen 48, Publicación 13, páginas 2885-2895, 1 de julio de 2010) describe la preparación de poliésteres insaturados que tienen unas temperaturas de transición vítrea (Tg) relativamente elevadas, es decir superiores a 45ºC, para unas aplicaciones como revestimiento. Estos poliésteres insaturados se obtienen por polimerización de isosorbida con anhídrido maleico y opcionalmente ácido succínico. Para poder utilizarse como revestimiento, estos poliésteres insaturados deben no obstante reticularse. Los polímeros pueden ponerse en solución o en suspensión con un agente reticulante, después aplicados sobre el sustrato, y finalmente reticulados después de la evaporación del disolvente, o bien depositados mediante técnicas habituales de tipo "poder coating", o bien fundidos para depositarse. En todos los casos, estas técnicas de depósito necesitan una etapa de reticulación posterior. El hecho de que la realización del revestimiento necesite varias etapas sucesivas es limitativa.

Uno de los objetivos de la presente invención es proponer una composición reticulable que permite fabricar unos revestimientos de manera más fácil, preferentemente sin etapa de secado o de fusión, empleando unos métodos de depósito simples sin necesidad de derretir el producto.

La solicitud de patente WO 2011/048739 describe unas composiciones que comprenden unos compuestos (met)acrilatos cíclicos que tienen una fórmula general específica, pudiendo dichos compuestos obtenerse a partir de isosorbida. Estos compuestos constituyen unos monómeros susceptibles de polimerizar entre sí por vía radicalaria. Se habla entonces de homopolimerización. La ventaja de emplear tales derivados (met)acrílicos es permitir una reticulación rápida, por vía térmica o fotoquímica. Sin embargo, los revestimientos obtenidos a partir de estas composiciones por homopolimerización presentan una resistencia al choque bastante bajo y son muy quebradizos como se demuestra a continuación. Este documento WO 2011/048739 tiene también como objetivo y más particularmente, unas composiciones a base de derivados (met)acrilatos de isosorbida y de derivados (met)acrilatos de poliuretano. Ahora bien, el uso de polímeros portadores de funciones de tipo uretano puede revelarse problemático debido a la inestabilidad térmica de la unión uretano (térmicamente reversible a temperaturas del orden de 180-200ºC), de la liberación de productos tóxicos en caso de fuego y de la toxicidad de los reactivos diisocianatos empleados. Además, aparece de la solicitud WO 2011/048739 que la adición de polímeros tales como los poliuretanos portadores de funciones (met)acrilatos en unas composiciones (met)acrilatos de isosorbida disminuye la resistencia a la abrasión del polímero obtenido a partir de esta composición.

Sería ventajoso disponer de nuevas composiciones reticulables que permiten fabricar unos revestimientos de manera simple y eficaz, y que permiten también obtener unos revestimientos de calidad al menos equivalente, incluso superior, con respecto a los revestimientos obtenidos con las composiciones ya conocidas y especialmente obtenidas a partir de derivados petroquímicos.

Es para responder a esta expectativa, que los inventores han buscado nuevas composiciones reticulables. Han descubierto que la asociación de compuestos de derivados (met)acrilados de dianhidrohexitoles con al menos un monómero que posee unas funciones insaturadas reactivas permitía fabricar unos revestimientos que no presentan los inconvenientes de la técnica anterior.

Resumen de la invención

La invención tiene así por objeto una composición que comprende:

- un monómero (A) derivado de 1,4;3,6-dianhidrohexitol portador de al menos una función acrilato o metacrilato; y

- un monómero oligomérico funcionalizado (B) tal como se define en la reivindicación 1.

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

Descripción detallada

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

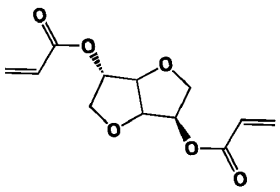
En la presente solicitud, el término “1,4:3,6-dianhidrohexitoles” designa el isosorbida, el isomanido, el isoidido y las mezclas de al menos dos de estos productos. Sin embargo, en la presente invención, los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles pueden ventajosamente ser el isosorbida.

La composición según la invención comprende por lo tanto un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de al menos una función acrilato o metacrilato.

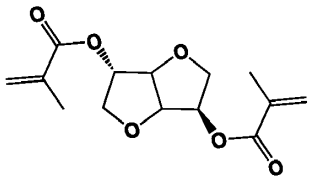
Puede tratarse, más preferiblemente, de un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de dos funciones acrilato y/o metacrilato.

Puede también tratarse de una mezcla de compuestos (A) portadores de una función acrilato o metacrilato y de compuestos (A) portadores de dos funciones acrilato y/o metacrilato.

El monómero (A1) se puede seleccionar, preferentemente, entre el diacrilato de isosorbida (A1), el dimetacrilato de isosorbida (A2) o una mezcla de diacrilato de isosorbida y de dimetacrilato de isosorbida. Estos compuestos pueden representarse de la siguiente manera.



(A1)



(A2)

La introducción de funciones actilato y/o metacrilato sobre el 1,4:3,6-dianhidrohexitol se puede realizar según el protocolo descrito en los documentos US 2012/092426 o US 2009/0018300.

La composición según la invención comprende también un monómero oligomérico funcionalizado (B).

Este monómero oligomérico funcionalizado (B) es portador de dos funciones acrilato y/o metacrilato y responde a la fórmula general siguiente:

$$R_1\text{-}X_C\text{-}R_2$$

en la que

R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre el grupo acrilato y el grupo metacrilato,

X_C representa una cadena lineal acíclica larga de al menos 6 átomos de carbono, preferentemente de al menos 10 átomos de carbono y más preferiblemente de al menos 20 átomos de carbono, seleccionándose dicha cadena entre:

- una cadena de tipo poliéter, especialmente polietilenglicol (PEG), popipropilenglicol (PPG), y politetrametilenglicol (PTMG);

- una cadena de tipo poliéster alifático o semi-alifático de baja temperatura de transición vítrea (como por ejemplo la poli ε-caprolactona o la polibutirolactona).

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

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

El monómero (B) es preferentemente un derivado acrilato o metacrilato de poliéter (PEG/PPG o PTMG) o de poliéster alifático (poli ε-caprolactona por ejemplo).

El monómero (B) presenta una masa molar que va de 350 a 5000 $g.mol^{-1}$, preferiblemente de 350 a 2000 $g.mol^{-1}$, muy preferiblemente de 400 a 1000 $g.mol^{-1}$.

A título de ejemplo, el monómero (B) se puede seleccionar del grupo constituido del diacrilato de poli(tetrametilenglicol (DAPTMEG), del dimeacrilato de poli(tetrametilenglicol)650 (DMAPTMEG), del diacrilato de poli(ε-caprolactona)530 diol (DACAP), del diacrilato de poli(etilenglicol)600 (DAPEG), del diacrilato de poli(propulenglicol)700 (DAPPG), del dimetacrilato de poli(etilenglicol)600 (DMAPEG), del dimetacrilato de poli(propilenglicol)400 (DMAPPG).

La composición según la invención puede contener, además del monómero (A), una mezcla de los monómeros (B) tales como se han descrito anteriormente.

La composición según la invención comprende del 20 al 80% en moles de monómero(A), por ejemplo del 40 al 70% de (A), y preferiblemente del 50 al 67% con respecto al número de moles de (A) y (B).

Cuanto más grande sea la proporción en mol de (A), más rica será la composición obtenida en materia de base biológica, lo que presenta una ventaja con respecto a las composiciones actualmente existentes a base de derivados petrolíferos.

Además, los polímeros y los revestimientos de estos polímeros obtenidos a partir de las composiciones según la invención presentan una buena estabilidad térmica, un buen comportamiento al choque, en particular en frío, una buena resistencia a la deformación y una buena resistencia al desgaste, esto particularmente cuando la composición presenta las cantidades (A) y (B) preferidas anteriores.

La composición según la invención puede además comprender un monómero (C), diferente de los monómeros (A) y (B), copolimerizable con estos últimos.

Este monómero (C), monómero susceptible de reaccionar con los monómeros (A) y (B), comprende preferiblemente al menos una función promotora de adhesión. En el último caso, se puede hablar para el monómero (C) de promotor de adhesión.

Una función promotora de adhesión es una función química susceptible de establecer unas uniones químicas o físicas fuertes o débiles, con la superficie de un sustrato.

Preferentemente, la función promotora de adhesión se puede seleccionar entre la función ácido carboxílico, especialmentelas funciones acrílico o metacrílico, comprendiendo las funciones al menos un átomo de fósforo en forma de ácido o éster, las funciones etoxi- o metoxisilano o las funciones silanol.

Este monómero (C) puede ser el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfórico y de éster de ácido fosfórico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfónico y de éster de ácido fosfónico, los compuestos insaturados alcoxisilanos, los compuestos insaturados portadores de la función silanol.

El monómero (C) puede representar del 0 al 15%, preferiblemente del 3 al 12%, y aún más preferiblemente del 5 al 10% en peso de la composición según la invención.

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

En la presente invención, el término “cebador de polimerización” designa cualquier agente químico capaz de activar la reacción de polimerización de los monómeros presentes en la composición.

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

Los cebadores térmicos preferidos para la presente invención se pueden seleccionar del grupo constituido por los peróxidos orgánicos, tales como el benzoilperóxido, el metil-ciclo-hexanona peróxido, el cumenohidroperóxido, el diisopropilenbenceno peróxido, el di-t-butil peróxido, el peroxibenzoao de t-butilo, el peroxicarbonato de diisopropilo y el monocarbonato de t-butilperoxiisopropilo, y por los compuestos azoicos, tales como el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN).

Los fotocebadores preferidos para la presente invención se pueden seleccionar del grupo constituido por las cetonas aromáticas, tales como la benzofenona, los compuestos aromáticos, tales como el antraceno, el α-clorometilnaftaleno y el difenilsulfido, y los compuestos azufrados, tales como el tiocarbamato. En particular, el fotocebador se puede seleccionar entre los fotocebadores activados por irradiación UV, por ejemplo los del grupo constituido por: acetofenona, la acetofenona bencilcetal, la 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, la 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, la xantona, la fluorenona, el benzaldehído fluoreno, la antraquinona, la trifenilamina, el carbazol, la 3-metil-acetofenona, la 4-cloro-benzofenona, la 4,4'-metoxi-benzofenona, la 4,4'-diamino-benzofenona, el benzoinpropiléter, el benzoinetiléter, la bencil metil cetal 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, la tioxantona, la dietil-tioxantona, la 2-isopropil-tioxantona, la 2-clorotioxantona, la 2-metil-1-[4-(metil-tio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, la 2-bencil-2-dimetil-amino-1-(4-morfolino-fenil)-butan-1,4-(2-hidroxietoxi)-fenil-(2-hidroxi-2-propil) cetona, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil-fosfina, el óxido de bis-(2,6-metoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentil fosfina, y la oligo-(2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilfenil)fenil)-propanona).

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

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

La cantidad másica de cebador podrá adaptarse por el experto en la materia. Esta cantidad másica puede ir del 0,01 al 20%, preferiblemente del 0,5 al 5% de la masa total de los monómeros (A), (B), (C).

Se puede también añadir a la composición, especialmente cuando el cebador es un cebador térmico, uno o varios catalizadores que permiten aumentar la velocidad del cebador o también hacer eficaz el cebador a más baja temperatura. Estos catalizadores pueden ser de tipo amina.

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

La composición puede también comprender otros constituyentes no copolimerizables con los monómeros de la composición. Puede tratarse, por ejemplo, de inhibidores de polimerización, de colorantes o de pigmentos, de opacificantes o de aditivos de protección térmica o ultravioleta, unos agentes antiestáticos, unos agentes antibacterianos, antisuciedades o antifúngicos. No obstante, preferentemente, la composición según la invención comprende menos del 10%, más preferiblemente menos del 2% en peso de estos otros constituyentes.

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

Como se ha indicado anteriormente, la composición según la invención puede comprender unos inhibidores de polimerización.

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

La composición puede utilizarse para la fabricación de polímeros reticulados. Estos polímeros reticulados pueden formularse para unas aplicaciones de cualquier tipo. Puede tratarse, por ejemplo, de resinas compuestas que comprenden la composición según la invención y unos refuerzos (carga o fibras).

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

El sustrato sobre el cual se aplica el revestimiento en la presente invención puede ser de cualquier tipo. Puede tratarse, en particular, de un sustrato de madera, de metal, de plástico, de vidrio o de papel. Preferentemente, el soporte es de metal, por ejemplo de acero.

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

- el depósito sobre el sustrato de una capa de la composición según la invención tal como se describe más adelante, después

- la reticulación de la composición.

El depósito de la composición se puede realizar según cualquier medio conocido por el experto en la materia, por ejemplo por remojo, por revestimiento centrífugo, por “barcoater”, por “tape casting” o por pulverización. El grosor de la capa depositada se ajusta en función del grosor del revestimiento que se desea obtener. El grosor de la capa depositada puede estar comprendida, por ejemplo, entre 100 nm y 2 mm. Preferentemente, la capa tiene un grosor uniforme, a fin de obtener un revestimiento final uniforme.

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

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

La activación del cebador de polimerización permite iniciar la reacción de polimerización de los monómeros (A) y (B) entre sí, así como con otros monómeros reactivos eventualmente presentes, en particular los eventuales monómeros (C), descritos anteriormente.

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

El cebador se añade preferentemente justo antes del depósito de la composición sobre la superficie a recubrir.

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

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

- una buena transparencia;

- un índice de refracción bajo;

- un brillo elevado;

- una buena adhesión al sustrato;

- una dureza elevada;

- una buena resistencia a la abrasión o al desgaste;

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

- un buen aguante al impacto/al choque;

- así como una buena resistencia a la deformación.

Así, los revestimientos obtenidos que son también unos objetos de la presente invención poseen unas propiedades al menos tan buenas, incluso mejores que unos revestimientos actualmente disponibles, pero presentan la ventaja de obtenerse fácilmente a partir de materiales de fuentes biológicas.

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

Ejemplos

Monómero (A)

1. Síntesis del diacrilato de isosorbida

El diacrilato de isosorbida se obtiene a partir de isosorbida según el protocolo siguiente.

Así, se introducen en un reactor de una capacidad de 250 ml, enfriado a 0°C por un baño de hielo salado, provisto de un sistema de agitación de barra imantada, 3 g de isosorbida (0,21 mol) disueltos en diclorometano (120 ml) después 8,3 g de trietilamina (4 equivalentes molares con respecto al isosorbida) y 7,4 g de cloruro de acriloilo diluidos en diclorometano (30 ml), añadido gota a gota. Se agita la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. Se sigue el avance de la reacción por Resonancia Magnética Nuclear del Protón (RMN ^{1}H) en el cloroformo deuterado ($CDCl_3$). Se lava el medio de reacción tres veces con grandes volúmenes de agua salada. Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se purifica el bruto por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: diclorometano). Se obtienen 4,14 g de sólido amarillo (rendimiento: 79%).

2 Síntesis del dimetacrilato de isosorbida

El dimetacrilato de isosorbida se obtiene a partir de isosorbida según el protocolo siguiente Así, se introducen en un reactor de una capacidad de 250 ml, enfriado a 0°C por un baño de hielo salado, provisto de un sistema de agitación de barra imantada, 2 g de isosorbida (0,14 mol) disueltos en diclorometano (80 ml) después 5,5 g de trietilamina (4 equivalentes molares con respecto al isosorbida) y 5,7 g de cloruro de metacriloile diluidos en diclorometano (20 ml), añadido gota a gota. Se agita la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. Se sigue el avance de la reacción por Resonancia Magnética Nuclear del Protón (RMN ^{1}H) en el cloroformo deuterado ($CDCl_3$). Se lava el medio de reacción tres veces con grandes volúmenes de agua salada. Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y se evapora el disolvente bajo presión reducida. Se purifica el bruto por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: diclorometano). Se obtienen 3,7 g de sólido amarillo (rendimiento: 95%).

Comonómeros (de los cuales Monómeros (B))

Productos comerciales:

Todos los productos listados a continuación se compraron en Sigma-Aldrich y se emplearon tal cual sin purificación suplementaria.

- diacrilato de dietilenglicol (DADEG)
- diacrilato de poli(etilenglicol)600 (DAPEG)
- diacrilato de poli(propilenglicol)700 (DAPPG),
- dimetacrilato de poli(etilenglicol)600 (DMAPEG),
- dimetacrilato de poli(propilenglicol)400 (DMAPPG).

Monómeros oligoméricos (B) sintetizados:

1. Síntesis del diacrilato de poli(ε-caprolactona) diol(DACAP)

La síntesis del DACAP se ha realizado mediante la esterificación del ácido acrílico activo: cloruro de acriloilo y poli(ε-caprolactona) diol (MW 530) en presencia de trietilamina con un rendimiento del 78%.

Se diluyen 15 g de poli(ε-caprolactona)diol en 120 ml de diclorometano. Se enfría el medio a 0°C y se añade trietilamina (8,7 ml; 2,2 eq.). Después de 5 minutos de agitación, el cloruro de acriloilo (9,2 ml; 4 eq.) diluido en 30 ml diclorometano se añade en gota a gota durante 30 minutos. La reacción se deja bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. El avance de la reacción se controla por RMN 1H (CDCl3). El medio de reacción se lava tres veces con grandes volúmenes de agua salada. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se evapora. El bruto obtenido se limpia sobre carbón activo (eluyente: diclorometano). El producto se obtiene en forma de una cera amarilla (13,9 g; rendimiento 78%).

Caracterizaciones:

MS-ESI (masa exacta 670,36) M+1: 671,3635 Da. RMN 1H (CDCl3, 300,1 MHz): δ 1,24 (8H, m,H6); 1,47 (16H, m, H5/H7); 2,14 (8H, m, H4); 3,53 (4H, m; H1); 3,88-3,97 (8H, t, J = 6,6Hz, H8);4,05 - 4,13 (4H, m, H2); 5,66 (2H, dd, J = 1,5, 10,4Hz, H11); 5,95 (2H, dd, J = 10,4, 17,3 Hz,H10); 6,24 (2H, dd, J=1,5, 17,3 Hz, H11') ppm. RMN 13C (CDCl3, 75,5 MHz): δ 24,1 (C6); 25,1(C5); 27,9 (C7); 33,5 (C4); 62,8-63,8 (C8); 63,6 (C1); 68,6 (C2); 128,2 (C10); 130,0 (C11); 165,6(C9); 172,9 (C3) ppm.

2. Síntesis del di(met)acrilato de poli(tetrametilenglicol) (DAPTMEG y DMAPTMEG):

La síntesis de los derivados DAPTMEG o DMAPTMEG se ha realizado según el mismo protocolo utilizado durante la síntesis de la DACAP utilizando el poli(tetrametilenglicol) (MW 650) y el cloruro de acriloilo y el cloruro de metacriloilo. Los monómeros DAPTMEG y DMAPTMEG se obtienen en forma de un líquido amarillo con un rendimiento del 82% y 91%, respectivamente.

Caracterizaciones:

DAPTMEG: MS-ESI (masa exacta 774,55) M+1: 775,5580 Da. RMN 1H (CDCl3, 300,1 MHz): δ1,61-1,74 (36H, m, H1), 3,40 (32H, m, H2); 4,17 (4H, t, J = 6,4 Hz, H2'); 5,82 (2H, dd, J = 1,5,10,4 Hz, H5); 6,11 (2H, dd, J = 10,4, 17,3 Hz, H4); 6,39 (2H, dd, J = 1,5, 17,3 Hz, H5') ppm. RMN 13C (CDCl3, 75,5 MHz): δ 25,5-26,5 (C1); 64,4-70,7 (C2); 128,6 (C4); 130,5 (C5); 166,3 (C3)ppm.

DMAPTMEG: MS-ESI (masa exacta 730,52) M+1: 731,5309 Da. RMN 1H (CDCl3, 300,1 MHz):δ 1,60-1,75 (41H, m, H1), 1,93 (6H, s, H6), 3,40 (36H, m, H2); 4,15 (4H, t, J = 6,4 Hz, H2'); 5,53 (2H, m, H5); 6,08 (2H, m, H4) ppm. RMN 13C (CDCl3, 75,5 MHz): δ 18,3 (C6), 25,5-26,5 (C1);64,5-70,6 (C2); 125,2 (C4); 136,4 (C5); 167,4 (C3) ppm.

Monómeros (C) o promotores de adhesión:

Sartomer® SR9054: Ácido Acrílico de Sartomer Europe.

Cebador: Darocur® 1173(BASF)

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

A. Preparación de composiciones reticulables conformes (EX) o no conformes a la invención (CP):

Se han preparado diferentes composiciones mezclando los compuestos en las proporciones en gramos indicadas en las tablas siguientes.

Estas mezclas, composiciones, se homogeneizaron después por agitación y baño ultrasonido.

Tabla I: Composiciones a base de acrilato para la homopolimerización.

	CP.1	**CP.2**	**CP.3**	**CP.4**	**CP.5**	**CP.6**
Monómero (A):						
- diacrilato de isosorbida	10,0					
- dimetacrilato de isosorbida						
Comonómero:						
- diacrilato de butanediol		10,0				
- diacrilato de dietilenglicol			10,0			
- (B) diacrilato de poli(etilenglicol)				10,0		
- (B) diacrilato de poli(caprolactona)					10,0	
- (B) diacrilato de poli(tetrametilenglicol)						10,0
- (B) dimetacrilato de poli(etilenglicol)						
- (B) dimetacrilato de poli (tetrametilenglicol)						
Cebador:						
BASF® Darocur 1173	0,26	0,34	0,30	0,10	0,10	0,09
Promotor de adhesión (C): Sartomer® SR9054	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Agente de esparcimiento:						
PERENOL® F40	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
% molar (A)/((A)+comonómero)	100	0	0	0	0	0

Tabla II: Composiciones a base de acrilato para la copolimerización.

	CP.7	**CP.8**	**EX.1**	**EX.2**	**EX.3**	**EX.4**	**EX.5**
Monómero (A):							
- diacrilato de isosorbida	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
- dimetacrilato de isosorbida							
Comonómero:							
- diacrilato de butanediol	7,8						

- diacrilato de dietilenglicol		8,4					
- (B) diacrilato de poli(etilenglicol)			27,5	13,8	9,2		
- (B) diacrilato de poli(caprolactona)						25,2	
- (B) diacrilato de poli(tetrametilenglicol)							29,7
- (B) dimetacrilato de poli(etilenglicol)							
- (B) dimetacrilato de poli (tetrametilenglicol)							
Cebador:							
BASF® Darocur 1173	0,52	0,52	0,52	0,40	0,34	0,52	0,52
Promotor de adhesión (C): Sartomer® SR9054	1,8	1,8	3,8	2,4	1,9	3,5	4,0
Agente de esparcimiento:							
PERENOL® F40	1,8	1,8	3,8	2,4	1,9	3,5	4,0
% molar (A)/((A)+comonómero)	50	50	50	66	75	50	50

Tabla III: Composiciones a base de metacrilato para la homo- y copolimerización.

	CP.9	**CP.10**	**CP.11**	**EX.6**	**EX.7**	**EX.8**	**EX.9**
Monómero (A):							
- diacrilato de isosorbida							
- dimetacrilato de isosorbida	10,0			10,0	10,0	10,0	10,0
Comonómero:							
- diacrilato de butanediol							
- diacrilato de dietilenglicol							
- (B) diacrilato de poli(etilenglicol)							
- (B) diacrilato de poli(caprolactona)							
- (B) diacrilato de poli(tetrametilenglicol)							
- (B) dimetacrilato de poli(etilenglicol)		10,0		26,6	13,3	8,9	
- (B) dimetacrilato de poli (tetrametilenglicol)			10,0				27,3
Cebador:							
BASF® Darocur 1173	0,48	0,16	0,16	0,46	0,34	0,30	0,46
Promotor de adhesión (C): Sartomer® SR9054	1,0	1,0	1,0	3, 7	2,3	1,9	3,7
Agente de esparcimiento:							
PERENOL® F40	1,0	1,0	1,0	3,7	2,3	1,9	3,7
% molar (A)/((A)+comonómero):	100	0	0	50	66	75	50

B. Realización de los revestimientos sobre un soporte de acero

Se ha depositado una fina capa de composición reticulable tal como se ha descrito anteriormente sobre unos soportes de acero (lámina Q-Lab de tipo Q-panel acero lamina 76x152 mm) con la ayuda de un bar-coaer Sheen Instruments 1133N, equipado de una barra de 150 µm a fin de recubrir toda la superficie del soporte con el mínimo de composición.

Los soportes así recubiertos se depositaron después sobre la cinta transportadora de un banco UV (Fusion UV System, Inc®, modelo LC6E – Lámpara de vapor de mercurio de tipo H (FUSION F300S)- 200nm-600nm - 120 $W.cm^{-2}$ – algunos segundos de exposición) a fin de proceder a la polimerización o a la reticulación.

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

C. Caracterización/evaluación de las propiedades de los revestimientos así obtenidos

El porcentaje de conversión (TC) expresado en porcentaje (%) se determina por espectroscopía FT-IR después de 2 minutos de irradiación UV (240-450 nm) a 350 $mW.cm^{-2}$.

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

La temperatura de degradación al 10% de pérdida de masa (TD_{10}) expresada en grado Celsius (ºC) se midió por análisis termogravimétrico (25ºC a 600ºC, 10ºC.min^{-1} bajo aire).

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

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

Los módulos de elasticidad (E') y de pérdida (E) expresadas en MPa así como el porcentaje de amortiguamiento (tan δ) se midieron por análisis mecánico dinámico (ADM) de fuerza impuesta de -80ºC a 30ºC.

Algunas muestras eran demasiado quebradizas y no se han podido evaluar por ADM. Se detallan con la mención "C" en las tablas siguientes.

Asimismo, algunas propiedades no se han evaluado para algunas muestras. La mención "NM" en las tablas siguientes significa "no medido(a)".

Tabla IV: Composiciones a base de homopolímeros acrílicos.

Comp.	% mol. (A)	TC (%)	Tg (°C)	Td_{10} (°C)	TG (%) (THF)	TG (%) (H_2O)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ
CP.1	100	82	36	328	9 ± 3		97 ± 3	C	C	C
CP.2	0	88	-	377	0	7 ± 2	100 ± 0,1	C	C	C
CP.3	0	95	-	353	0	2 ± 0,4	100 ± 0,5	C	C	C
CP.4	0	100	-35	261	24 ± 0,3	56 ± 0,3	98 ± 0,1	16,4	0,8	0,05
CP.5	0	100	-27	293	18 ± 1	0,4 ± 0,4	98 ± 0,8	NM	NM	NM
CP.6	0	100	-58	215	17 ± 1	4 ± 1	99 ± 0,1	NM	NM	NM

Tabla V: Composiciones a base de copolímeros acrílicos.

Comp.	% mol. (A)	TC (%)	Tg (°C)	Td_{10} (°C)	TG (%) (THF)	TG (%) (H_2O)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ
CP.7	50	91	-	354	0,4 ± 0,4	10 ± 0,6	100 ± 1	C	C	C
CP.8	50	92	-	336	0	15 ± 0 ,6	100 ± 0,7	C	C	C
EX.1	50	93	-29	266	13 ± 1	33 ± 4	91 ± 0,1	31,1	1,4	0,05
EX.4	50	99	-25	345	15 ± 1,4	3 ± 1	98 ± 0,4	123,4	24,2	0,20
EX.5	50	98	-62	319	19 ± 1	3,3 ± 2,5	98 ± 0,4	60,0	6,8	0,11

Tabla VI: Estudio de varias proporciones a base de copolímeros acrílicos.

Comp.	% mol. (A)	TC (%)	Tg (°C)	Td_{10} (°C)	TG (%) (THF)	TG (%) (H_2O)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ
CP.4	0	100	-35	261	24 ± 0,3	56 ± 0,3	98 ± 0,1	16,4	0,8	0,05
EX.1	50	93	-29	266	13 ± 1	33 ± 4	91 ± 0,1	31,1	1,4	0,05
EX.2	66	94	-30	309	12 ± 0,6	27 ± 2,6	91 ± 2	NM	NM	NM
EX.3	75	86	-34	317	7 ± 1	9,5 ± 1,5	98 ± 1	301	26,2	0,09
CP.1	100	82	36	328	9 ± 3	0	97 ± 3	C	C	C

Tabla VII: Composiciones a base de monómeros metacrílicos.

Comp.	% mol. (A)	TC (%)	Tg (°C)	Td_{10} (°C)	TG (%) (THF)	TG (%) (H_2O)	TI (%) (DCM)	E' (MPa)	E'' (MPa)	tan δ
CP.9	100	60	42	266	0	5 ± 1	97 ± 3	C	C	C
CP.10	0	95	-36	241	23 ± 1	51 ± 2	99 ± 0,1	17,6	0,4	0,02
CP.11	0	95	-74	251	15 ± 1	2 ± 1	92 ± 2	NM	NM	NM
EX.6	50	83	-42	253	9 ± 1	21 ± 1	99 ± 0,1	98,1	17,3	0,18
EX.9	50	83	-49	267	10 ± 1	3 ± 2	95 ± 2	626,4	69	0,11

Tabla VIII: Estudio de varias proporciones a base de copolímeros metacrílicos.

Comp.	% mol. (A)	TC (%)	Tg (°C)	Td_{10} (°C)	TG (%) (THF)	TG (%) (H_2O)	TI (%) (DCM)
CP.10	0	95	-36	241	23 ± 1	51 ± 2	99 ± 0,1
EX.6	50	83	-42	253	9 ± 1	21 ± 1	99 ± 0,1
EX. 7	66	89	-35	257	20 ± 6	33 ± 3	94 ± 3
EX.8	75	86	-36	252	23 ± 1	27 ± 1	94 ± 1
CP.9	100	60	42	266	0	5 ± 1	97 ± 3

Se observa en las tablas IV a VIII anteriores que la temperatura de transición vítrea de los revestimientos polímeros según la invención es muy inferior a la temperatura ambiente, al contrario de la de los revestimientos obtenidos a partir de los monómeros de (met)acrilato de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A). Es generalmente similar a la del revestimiento obtenido a partir del monómero (B).

El revestimiento según la invención presenta por lo tanto la ventaja de no ser quebradiza a temperatura ambiente, al contrario de los revestimientos obtenidos a partir de (met)acrilatos de 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

La adhesión al sustrato de estos diferentes revestimientos, su resistencia a la deformación, resistencia al choque, resistencia a la abrasión y finalmente su índice de brillo también se evaluaron.

Los ensayos de adhesión sobre una superficie de acero de tipo Q-panel se efectuaron según la norma ASTM D3359-09 “Standard test methods for measuring adhésion by tape test”.

Los ensayos de deformación y al choque se efectuaron según la norma ASTM D2794-10 “Standard test method for résistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact)”.

Los ensayos de abrasión se efectuaron según la norma ASTM D4060-10 “Standard test method for abrasion of resistance of organic coatings by te Taber abraser”.

La evaluación del brillo de los revestimientos se ha realizado según la norma internacional ASTM D523-08: Standard Test Metod for Specular Gloss.

Tabla IX: Revestimientos (grosor: 150µm) a base de di(met)acrílicos de isosorbida, de di(met)acrilato polietilenglicol y de los diacrilatos comerciales.

Comp.	% mol. (A)	Adhesión	Resistencia a la deformación	Resistencia al choque	masa desgastada (muela H-18)	Índice de brillo
CP.1	100	4	< 10%	60%	46%	NM
EX.1	50	4	50%	100%	23%	30
EX.2	66	4	30%	100%	25%	NM
EX.3	75	3	10%	50%	23%	NM
CP.4	0	4	100%	100%	36%	NM
CP.9	100	2	< 10%	50%	28%	NM
EX.6	50	2	40%	100%	14%	19
CP.10	0	4	100%	100%	23%	NM

Tabla X: Revestimientos (grosor: 20µm) a base de diacrílicos de isosorbida, de diacrilato polietilenglicol y de los diacrilatos comerciales.

Las condiciones empleadas para la fabricación de los 5 revestimientos reticulados siguientes son las mismas que las descritas anteriormente, salvo que la barra utilizada para el bar-coater es de 20 µm (mismo sustrato, misma intensidad y tiempo de irradiación); sin embargo, los revestimientos obtenidos tienen un grosor de 20 pm.						
Comp.	**% mol. (A)**	**Adhesión**	**Resistencia a la deformación**	**Resistencia al choque**	**masa desgastada (muela CS-17)**	**Índice de brillo**
CP.1	100	5	< 10%	100%	34%	74
EX.1	50	4	80%	100%	24%	94
CP.4	0	5	100%	100%	84%	95
EX.2	66	4	70%	100%	14%	NM
EX.3	75	5	20%	100%	0%	NM

Se puede concluir de las tablas IX a X que los revestimientos obtenidos tienen una excelente adhesión al soporte, que las propiedades de resistencia al choque son excelentes.

Se observa también que los revestimientos obtenidos a partir de la composición según la invención (que comprenden los monómeros (A) y (B) presentan todos, de manera sorprendente, una resistencia a la abrasión superior a la de los revestimientos obtenidos a partir del monómero (A) solo y también superior a la de los revestimientos obtenidos a partir del monómero (B).

Esto es aún más sorprendente que los ejemplos del documento WO 2011/048739 enseñan que un polímero obtenido a partir de una composición que comprende, además del monómero (A) de 1:4,3:6-dianhidrohexitol, un monómero oligomérico funcionalizado portador de 2 funciones (met)acrilatos, y especialmente un poliuretano, presenta una resistencia a la abrasión deteriorada con respecto a un polímero obtenido exclusivamente a partir del monómero (A).

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- un monómero (A) derivado de 1,4:3,6-dianhidrohexitol portador de al menos una función acrilato o metacrilato; y

- un monómero oligomérico funcionalizado (B) que presenta una masa molar que va de 350 a 5000 $g.mol^{-1}$, portador de dos funciones acrilato y/o metacrilato y que responden a la fórmula siguiente:

R1-Xc-R2

en la que

R1 y R2 son idénticos o diferentes y se seleccionan del grupo acrilato y el grupo metacrilato,

Xc representa una cadena lineal acíclica larga de al menos 6 átomos, siendo dicha cadena de tipo poliéter seleccionada del grupo constituido del polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol, o de tipo poli ε-caprolactona.

2. Composición según la reivindicación anterior, en la que el monómero (A) se selecciona entre el diacrilato de isosorbida, el dimetacrilato de isosorbida o una mezcla de diacrilato de isosorbida y de dimetacrilato de isosorbida.

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero (B) presenta una masa molar que va de 350 a 2000 $g.mol^{-1}$, muy preferiblemente de 400 a 1000 $g.mol^{-1}$.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 20 al 80% en moles de monómeros (A) con respecto al número de moles de (A) y (B).

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 40 al 70% de (A) con respecto al número de moles de (A) y (B).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 50 al 67% en moles de monómeros (A) con respecto al número de moles de (A) y (B).

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un cebador de polimerización, preferentemente un fotocebador.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la composición además un monómero (C), diferente de los monómeros (A) y (B), copolimerizable con estos últimos, y que comprende al menos una función promotora de la adhesión.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que el monómero (C) se selecciona entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfórico y de éster de ácido fosfórico, los compuestos insaturados derivados de ácido fosfónico y de éster de ácido fosfónico, los compuestos insaturados alcoxisilanos, y los compuestos insaturados portadores de la función silanol.

10. Procede de fabricación de un revestimiento de polímero sobre un sustrato que comprende las etapas siguientes:

- el depósito sobre el sustrato de una capa de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, después

- la reticulación de la composición.

11. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el soporte es de metal, por ejemplo de acero.

12. Revestimiento de polímero sobre un sustrato susceptible de obtenerse mediante el procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 10 u 11.