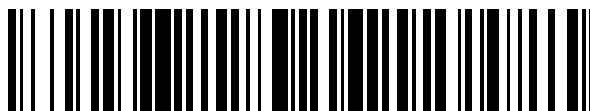


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 316**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2015 PCT/FR2015/051575**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2015 E 15733833 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3158008**

54 Título: **Oligómeros acrilados multifuncionales de estructura ramificada por poliadición entre aminas y acrilatos multifuncionales**

30 Prioridad:

23.06.2014 FR 1455789

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

14.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 779 316 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

Oligómeros acrilados multifuncionales de estructura ramificada por poliadición entre aminas y acrilatos multifuncionales

5 La presente invención se refiere a oligómeros acrilados multifuncionales de funcionalidad media superior a 2, de estructura ramificada, obtenidos por reacción de poliadición entre una amina multifuncional de funcionalidad -NH de al menos 2 y un acrilato multifuncional de funcionalidad de al menos 2, con una funcionalidad media en el conjunto de amina y acrilato superior a 2, resultando dichos oligómeros de una extensión de cadena por dicha poliadición y por la formación en la unidad repetitiva de al menos un grupo aminoacrilato en condiciones específicas de relación molar acrilato/N-H. Por tanto, dichos oligómeros tienen una estructura controlada, obtenida por un procedimiento
10 simple en una etapa, teniendo una alta reactividad y una viscosidad controlada para aplicaciones en los campos de revestimientos o artículos en 3D por capas superpuestas o en el campo del sellado químico. La invención abarca igualmente un procedimiento específico para obtener dichos productos, una composición reticulable que los comprende, sus usos en las aplicaciones citadas y los productos acabados obtenidos.

15 Los oligómeros según la invención tienen en particular ventajas reunidas, tanto una densidad en grupos acrilatos por unidad de peso como una funcionalidad en grupo acrilato por mol más altas y mejor controladas que los productos comparables de la técnica anterior, teniendo mientras un contenido de nitrógeno y un contenido de aminoacrilato suficientes, en particular para un efecto sinérgico que active la reticulación bajo UV y una viscosidad baja y adecuada para las aplicaciones deseadas.

20 La obtención de aminoacrilatos acrilados en general, monómeros u oligómeros, que comprenden un grupo aminoacrilato ya se conoce de la técnica anterior, así como sus comportamientos para un efecto sinérgico por la presencia del átomo de nitrógeno en el grupo aminoacrilato para las composiciones reticulables bajo UV. Se sabe que estos grupos aceleran dicha reticulación participando en un mecanismo de cebado bimolecular, en presencia de fotoiniciadores tales como la benzofenona, por el efecto donador electrónico del átomo de nitrógeno que hace lábiles a los hidrógenos en α de la función amina terciaria.

25 El documento US 6.172.129 describe en particular los aminoacrilatos resultantes de la adición de monoaminas secundarias cíclicas a un acrilato multifuncional que tiene al menos 3 grupos acrilatos por molécula. Estos productos no conllevan ninguna extensión de cadena posible y tienen una estructura monomérica, en particular con una reducción en la funcionalidad del producto final en comparación con el acrilato multifuncional de partida y, por tanto, presentan una menor densidad de grupos acrilatos por unidad de peso que dicho acrilato multifuncional de partida, a
30 pesar de su baja viscosidad. Estos productos, para lograr un alto nivel de grupos aminoacrilatos, contienen una alta proporción de especies saturadas resultantes de la adición de monoamina secundaria a todos los grupos acrilatos del acrilato multifuncional de partida.

35 El documento WO 2011/131501 describe amino(met)acrilatos obtenidos por reacción de adición de una amina a una mezcla de (met)acrilatos de uretano y un diluyente reactivo (met)acrilado. Estos productos presentan en su estructura una extensión de cadena por grupo aminoacrilato generado por poliadición entre una amina primaria o una diamina secundaria y dicho (met)acrilato de uretano multifuncional. Sin embargo, presentan el inconveniente de tener altas viscosidades, incluso en presencia de diluyente reactivo, en primer lugar por la naturaleza de los monómeros (met)acrílicos multifuncionales que son uretanos y luego por la ausencia de un control estricto de esta
40 extensión y de la estructura final. Esto sin tener en cuenta el hecho de que los grupos metacrilatos, citados como una posibilidad alternativa a los acrilatos, no pueden dar reacción de poliadición con una amina (descripción insuficiente sin viabilidad de una parte de las estructuras descritas). Por otra parte, la densidad de los grupos acrilatos residuales es menor que la del acrilato multifuncional de partida con una viscosidad final más alta. El documento US 5.792.827 A describe productos de adición de Michael de oligómeros que tienen al menos dos funciones del tipo éster (met)acrílico y una poliamina y el uso en una formulación reticulada bajo radiación que
45 proporciona un revestimiento caracterizado por su dureza König.

La presente invención, tal como se define en las reivindicaciones, subsana los inconvenientes citados de la técnica anterior proponiendo nuevos oligómeros acrilados multifuncionales que tienen tanto una funcionalidad más alta en grupos acrilatos que la del acrilato multifuncional de partida por efecto de la presencia de grupos acrilatos en los extremos de la cadena y en la cadena principal y por efecto de la estructura ramificada. Se trata en efecto de
50 oligómeros que comprenden grupos amino-acrilatos con una funcionalidad media en número por oligómero $f_o > 2$ acrilatos/mol con un contenido de nitrógeno procedente de la amina t_A alto ($t_A > 0,35$ mEq/g) teniendo mientras una viscosidad controlada y manteniéndola < 2000 mPa.s a 25°C según el método ISO 2555, sin ningún diluyente reactivo añadido. La ventaja de una viscosidad tan baja es evitar la adición de grandes cantidades de diluyentes reactivos. Dichos productos tienen en particular una alta reactividad gracias a la combinación de su funcionalidad en acrilato f_o alto y del efecto sinérgico de las funciones amina, con iniciadores tipo I y II posibles en presencia de fotoiniciador bimolecular.
55

En las formulaciones fotorreticulables, el compromiso entre la velocidad de reticulación, la flexibilidad, la dureza y la resistencia a los disolventes se mejora usando dichos oligómeros de aminoacrilatos acrilados multifuncionales.

Estos aminoacrilatos se obtienen por reacción de poliadición (denominada adición de Michael o adición aza) de la amina A) de funcionalidad f_A (f_A : valor medio en número de mezcla de aminas) de al menos 2, a un acrilato B) de funcionalidad f_B de al menos 2 (f_B : valor medio en número de mezcla de acrilatos) excluyendo el caso en el que $f_A = f_B = 2$ debido a que la funcionalidad media en número en el conjunto de los componentes A) y B) debe ser superior a 2, permitiendo así una estructura ramificada controlada. La estructura «ramificada» denominada igualmente «con ramas» significa que la cadena de oligómero obtenida comprende al menos una ramificación o ramas de cadenas con la misma unidad repetitiva. El control del aumento de la masa molecular de estos sistemas y por tanto de su viscosidad está garantizado por la relación r del número de dobles enlaces acrilatos con relación al número de funciones amina -NH ($r = \text{acrilato/NH}$), siendo la conversión x superior al 95% con relación a las funciones -NH reactivas que están por defecto en comparación con las funciones acrilatos B). La viscosidad de dichos sistemas sigue siendo controlable sin conducir a la gelificación del medio de reacción por la limitación específica de dicha relación r que permanece superior a un valor definido específicamente y dependiente de las funcionalidades de los dos componentes para una conversión dada. En todos los casos, la relación $r = \text{acrilato/NH}$ permanece superior a 1 para que el oligómero esté acrilado como se define según la invención.

Entre las principales ventajas de la presente invención sobre la técnica anterior, se pueden citar las siguientes:

Para el procedimiento de obtención:

- Reacción de adición sencilla (Aza o Michael) de la amina A) al acrilato B) con una mezcla de reacción y en una sola etapa del procedimiento.
- Sin ningún efluente gaseoso ni subproductos que eliminar con un rendimiento del 100% con relación al peso de los reaccionantes.
- Sin necesidad de disolvente ni catalizador, con una temperatura de reacción de aproximadamente 80°C y un tiempo de reacción corto con menos impacto sobre el medio ambiente.
- Reproducibilidad y previsibilidad de estructuras y propiedades finales basadas en los criterios de la invención.

Para el producto:

- Viscosidad controlada con un valor < 2000 mPa.s a 25°C según ISO 2555.
- Contenido de nitrógeno t_A alto, procedente de la amina A), siendo t_A superior o igual a 0,35 mEq/g.
- Buen compromiso entre funcionalidad acrilato media en número por oligómero, f_o , y la densidad de grupos acrilatos por unidad de peso t_{acr} , siendo $f_o > 2$ y $t_{acr} > 2,3$ mEq/g, respectivamente.
- Bajo contenido de compuestos migrables con ausencia de especies completamente saturadas (ausencia de saturación completa de los acrilatos dado el exceso significativo de las funciones acrilatos con relación a las funciones aminas).
- Control del alargamiento de la cadena por ajuste de la relación $r = \text{acrilato/NH}$ y control de la estructura sin riesgo de gelificación, a pesar de la ramificación de la cadena.

Con relación a las aplicaciones contempladas en composiciones reticulables por radiación y en particular por UV o por medio de peróxido que comprenden dichos oligómeros de la invención, las ventajas son una alta reactividad de dichos oligómeros con altas flexibilidad, dureza y resistencia a los disolventes de los productos reticulados obtenidos.

La invención abarca en primer lugar el oligómero acrilado de estructura ramificada, como se define según la invención.

A continuación, la invención se refiere a un procedimiento específico para la preparación de dicho oligómero.

Otro objeto se refiere a una composición reticulable que comprende dicho oligómero.

Forma parte igualmente de la invención, el uso de dicho oligómero en composiciones reticulables.

Finalmente, la invención se refiere a los productos acabados reticulados obtenidos usando dicho oligómero o una composición reticulable que lo contiene.

Por tanto, el primer objeto de la invención se refiere a un oligómero acrilado, que tiene una funcionalidad de acrilato media en número (o funcionalidad media en número de acrilato) f_o estrictamente superior a 2 acrilatos por mol, teniendo dicho oligómero una estructura ramificada y resultando de la reacción de poliadición de al menos una amina A) de funcionalidad f_A de grupos N-H de al menos 2, preferiblemente de 2 a 6, significando dicha funcionalidad de N-H una funcionalidad media en número si se trata de una mezcla de aminas, siendo dicha amina A) portadora

de funciones aminas primarias y/o secundarias, siendo opcionalmente dicha amina A) portadora además de al menos una función amina terciaria (es decir sin N-H), siendo dicha poliadición a al menos un acrilato multifuncional B) de funcionalidad f_B de grupos acrilatos de al menos 2, preferiblemente de 2 a 6, significando dicha funcionalidad f_B de acrilatos una funcionalidad media en número si se trata de una mezcla de acrilatos, siendo una funcionalidad media en número por mol en el conjunto de los componentes A y B superior a 2 y comprendiendo dicho oligómero en su estructura una unidad repetitiva de al menos un grupo aminoacrilato $-O_2C-CH_2-CH_2-N=$ resultante de dicha poliadición y con un contenido de nitrógeno t_A procedente de dicha amina A) superior o igual a 0,35 mEq/g y una relación inicial $r = \text{acrilato/N-H}$ comprendida entre r_{inf} y 1,1 r_{sup} y preferiblemente estando comprendida r entre r_{inf} y r_{sup} , definiéndose los valores r_{inf} y r_{sup} según las siguientes relaciones (1) y (2):

$$r_{inf} = 0,90 \cdot (f_A - 1) \cdot (f_B - 1) \quad (1)$$

$$r_{sup} = 2 \cdot f_A + 2 \cdot f_B - 6 \quad (2)$$

y definiéndose un número medio n_{med} de restos repetitivos (o unidades repetitivas) por oligómero (además del monómero B) según la siguiente relación (3):

$$n_{med} = 1 / [(r \cdot f_A / f_B) + 1 - f_A] \quad (3)$$

Dicho resto repetitivo corresponde a una unidad de aminoacrilato, formada por la reacción de adición de un grupo NH de dicha amina A) a un grupo acrilato de dicho acrilato multifuncional B).

Según una preferencia particular, la suma $f_A + f_B$ permanece inferior o igual a 8.

Más particularmente, n_{med} puede variar de 0,1 a 5, preferiblemente de 0,15 a 3.

Según una primera opción preferida, dicha amina A) lleva además al menos una función amina terciaria, eligiéndose dicha amina preferiblemente entre dimetilamino-propilamina (DMAPA), dimetilamino-propilamino-propilamina (DMAPAPA) y 1,4-bis(3-aminopropilo)piperazina (1,4-BAPP) y más preferiblemente entre DMAPAPA y 1,4-BAPP y teniendo un contenido de nitrógeno t_A superior o igual a 0,35 mEq/g. El contenido de nitrógeno, en este caso, incluye el nitrógeno de todas las funciones amina, incluido el de las funciones amina terciaria presentes en este caso preferido.

La viscosidad de dicho acrilato B) medida según el método ISO 2555 a 23°C es preferiblemente inferior a 200 mPa.s bajo un cizallamiento de 100 s^{-1} . Dicho acrilato B) se selecciona más particularmente entre: b1) acrilatos de polioles alifáticos o cicloalifáticos eventualmente alcoxilados, b2) oligoéteres-acrilatos, b3) acrilatos fenólicos alcoxilados o b4) aminoacrilatos acrilados o sus mezclas y preferiblemente según b1) o b4) o sus mezclas. Por tanto, una mezcla de acrilatos B) puede ser una mezcla de acrilatos B) del mismo tipo, es decir, por ejemplo una mezcla entre al menos dos acrilatos de tipo b1) o de al menos dos acrilatos de tipo b2) o de al menos dos acrilatos de tipo b3) o de al menos dos acrilatos de tipo b4), en particular de al menos dos acrilatos de tipo b1) o b2) y sus mezclas entre diferentes tipos.

Dicha amina A) se elige preferiblemente entre: a1) una amina alifática, a2) una amina cicloalifática o a3) una amina-aralqueno con la función amina en posición distinta de la posición alfa (significando alfa que N está unido directamente al anillo) o distinta de la posición beta (siendo N llevado por un carbono en alfa del anillo aromático) del anillo aromático o sus mezclas, preferiblemente a1) alifática y/o a2) cicloalifática, incluidas policíclicas o sus mezclas. Más precisamente, en el caso particular a3), la función amina no está ni en posición alfa ni en posición beta, con relación al anillo aromático.

Dicha amina A) puede estar representada por una fórmula general $(NH_2)_{f_{A1}}R_2(NHR_3)_{f_{A2}}$, siendo $R_2 = R'(NR''R''')_{f_{A3}}$, R_3 , R' , R'' y R''' alquilos de C_1 a C_3 idénticos o diferentes, siendo f_{A1} el número de funciones aminas primarias por mol, siendo f_{A2} el número de funciones aminas secundarias por mol y siendo f_{A3} el número de funciones aminas terciarias por mol y $f_A = 2 \cdot f_{A1} + f_{A2}$.

Dicho acrilato B) puede estar representado por la fórmula general $R_1(X)_{f_B}$, siendo X un grupo acrilato $CH_2=CH-CO_2-$ y siendo R_1 el residuo de dicho acrilato B) portador de f_B acrilatos por mol.

El oligómero acrilado según la invención tiene en particular un contenido de grupos acrilatos o una densidad de grupos acrilatos t_{acr} superior a 2,3 y preferiblemente de 3,5 a 10 mmol/g o miliequivalentes/g (mEq/g).

Dicho oligómero se puede caracterizar por una masa molecular media en número calculada M_n que varía de 275 a 5000, preferiblemente de 300 a 3000, definiéndose M_n según la siguiente relación (4):

$$M_n = M_B + (n_{med} \cdot M_u) \quad (4)$$

siendo M_u la masa molar de la unidad repetitiva definida según la siguiente relación (5):

$$M_u = M_A + (f_{A2} + 2 \cdot f_{A1} - 1) \cdot M_B \quad (5)$$

siendo n_{med} el número medio de unidades repetitivas, tal como se define en la reivindicación 1,

siendo M_B la masa molar del acrilato B),

siendo M_A la masa molar de la amina A),

siendo f_{A1} el número de funciones $-NH_2$ amina primaria, por amina A) y

siendo f_{A2} el número de funciones $-NH-$ amina secundaria, por amina A).

- 5 En cuanto al contenido de nitrógeno t_A en dicho oligómero de la invención, puede variar de 0,4 a 5, preferiblemente de 0,45 a 4 mEq/g, definiéndose t_A según la siguiente relación (6):

$$t_A = 1000 * n_{med} * (f_{A1} + f_{A2} + f_{A3}) / M_n \quad (6)$$

siendo M_n la masa molecular media en número, tal como se ha definido anteriormente y

siendo f_{A1} el número de funciones $-NH_2$ amina primaria, por amina A) y

- 10 siendo f_{A2} el número de funciones $-NH-$ amina secundaria, por amina A) y

siendo f_{A3} el número de funciones $-N=$ amina terciaria, por amina A).

La funcionalidad f_o , expresada en equivalente de dobles enlaces (acrilatos) por mol de dicho oligómero se puede definir según la siguiente relación (7):

$$f_o = f_B + n_{med} * (f_{A2} * f_B - f_{A2} - f_B + 2 * f_{A1} * f_B - 2 * f_{A1}) \quad (7)$$

- 15 f_o así definida puede variar de 2,1 a 6, preferiblemente de 2,3 a 5.

El contenido de acrilato t_{acr} , expresado en miliequivalentes (o mmoles) de doble enlace por gramo de dicho oligómero, se puede definir según la siguiente relación (8):

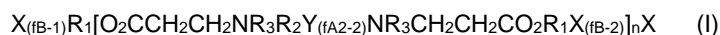
$$t_{acr} = 1000 * f_o / M_n \quad (8)$$

- 20 Dicho acrilato B) puede estar alcoxilado y, en este caso, preferiblemente el número de restos alcoxi por grupo acrilato no excede de 3 si dicho alcoxi es etoxi y no excede de 1 si dicho alcoxi es propoxi.

Más particularmente, respecto a los dos reaccionantes A) y B), dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A superior o igual a 2 y dicho acrilato B) tiene una funcionalidad f_B superior o igual a 3 o inversamente, dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A superior o igual a 3 y dicho acrilato B) tiene una funcionalidad f_B superior o igual a 2 y más particularmente $f_A + f_B$ no excede de 8 y preferiblemente es inferior a 8.

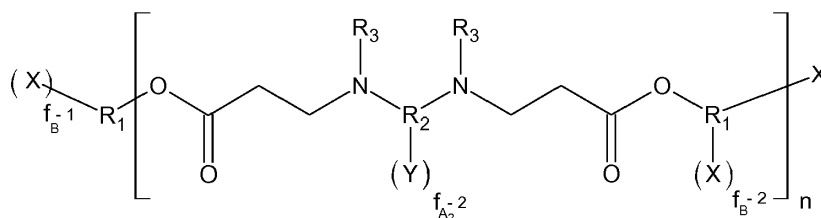
- 25 Según una opción particular cuando hay ausencia de funciones $-NH_2$ amina primaria en dicha amina A) ($f_{A1} = 0$ en la fórmula general de la amina A)), dicho oligómero puede definirse por el hecho de que:

- dicha amina A) tiene la fórmula general $(NH_2)_{f_{A1}}R_2(NHR_3)_{f_{A2}}$, siendo $R_2 = R'(NR''R''')_{f_{A3}}$, R_3 , R' , R'' y R''' alquilos de C_1 a C_3 idénticos o diferentes, siendo f_{A1} igual a 0 y siendo el número de funciones aminas primarias por mol, siendo f_{A2} superior o igual a 2 y siendo el número de funciones aminas secundarias por mol y siendo f_{A3} superior o igual a 0 y siendo el número de funciones aminas terciarias por mol y $f_A = f_{A2}$
- dicho acrilato B) tiene la fórmula general $R_1(X)_{f_B}$, siendo X un grupo acrilato $CH_2=CH-CO_2-$ y siendo R_1 el residuo de dicho acrilato B) portador de f_B acrilatos por mol y
- dicho oligómero comprende el producto de fórmula general (I) siguiente:



- 35 siendo $Y = -(NR_3CH_2CH_2COOR_1X_{(f_B-1)})$.

La fórmula más desarrollada y detallada de la fórmula (I) puede corresponder a la siguiente fórmula, siendo definidos todos los parámetros utilizados como anteriormente para dicha fórmula (I):



restos alcoxi por acrilato que no excede de 3 si dicho alcoxi es etoxi y un número de restos alcoxi por acrilato que no excede de 1 si dicho alcoxi es propoxi.

5 Según otra variante posible, dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A igual a 3 y es una diamina primaria-secundaria, es decir, portadora de una función amina primaria y una función amina secundaria o es una triamina portadora de 3 funciones aminas secundarias y dicho acrilato B) es un diacrilato eventualmente alcoxilado con, en el caso de que dicho diacrilato esté alcoxilado, un número de restos alcoxi por acrilato que no excede de 2 si dicho alcoxi es etoxi y un número de restos alcoxi por acrilato que no excede de 1 si dicho alcoxi es propoxi.

10 Según otra opción, dicha funcionalidad f_A de la amina A) es igual a 4 y dicha amina A) se selecciona entre una diamina portadora de 2 funciones aminas primarias o una triamina portadora de 1 función amina primaria y 2 funciones aminas secundarias o una tetra-amina portadora de 4 funciones aminas secundarias.

Incluso según una opción diferente, dicha funcionalidad f_A es igual a 5 y dicha amina A) se selecciona entre una triamina portadora de dos funciones aminas primarias y de una función amina secundaria o una tetra-amina portadora de una función amina primaria y de tres funciones aminas secundarias o una penta-amina portadora de 5 funciones aminas secundarias.

15 Incluso según otra opción, dicha funcionalidad f_A es igual a 6 y dicha amina A) se selecciona entre una triamina portadora de tres funciones aminas primarias o una tetra-amina portadora de 2 funciones aminas primarias y de 2 funciones aminas secundarias o una penta-amina portadora de 1 función amina primaria y de 4 funciones aminas secundarias o una hexa-amina portadora de 6 funciones aminas secundarias.

20 Dicha amina A), como ya se ha mencionado anteriormente, puede ser una mezcla de aminas primarias y/o secundarias como las definidas anteriormente. En este caso, la funcionalidad f_A usada es la funcionalidad media en número con relación al conjunto de aminas usadas en dicha mezcla. Según una opción particular, es posible que una amina secundaria monofuncional, en particular cicloalifática, esté presente en dicha mezcla, a partir del momento en el que las proporciones de las aminas que componen la mezcla y sus funcionalidades en los grupos NH sean tales que la funcionalidad media en número f_A en grupos NH de dicha mezcla de aminas, sea al menos 2 y preferiblemente de 2 a 6.

El oligómero de la invención, de estructura ramificada, tiene una funcionalidad media en número en acrilatos f_0 que varía de 2,1 a 6, preferiblemente de 2,3 a 5 por oligómero, es decir por mol de oligómero.

30 Según una opción particular, dicho oligómero puede resultar de la reacción entre al menos dos aminas A) y/o al menos dos acrilatos B). Esto significa que se pueden hacer reaccionar según la invención al menos dos aminas A) con al menos un acrilato B) o una amina A) con al menos dos acrilatos B) o al menos dos aminas A) con al menos dos acrilatos B).

Dicho oligómero según la invención tiene preferiblemente una masa molecular media en número M_n calculada según la relación (4) definida anteriormente, que varía de 275 a 5000 (en g/mol o dalton) y preferiblemente de 300 a 3000.

35 El oligómero, según la invención, comprende n unidades repetitivas con una distribución molecular en función de n (número de unidades repetitivas), lo que significa que presenta una distribución molecular en función de n y en particular comprende al menos los 4 productos correspondientes a: $n = 0$ y $n = 1$ y $n = 2$ y $n = 3$ y más particularmente correspondiendo al menos 50% en peso de dicha distribución a n inferior o igual a 3. Más particularmente, dicha distribución molecular en la función de n incluye al menos los 5 productos correspondientes a: $n = 0$ y $n = 1$ y $n = 2$ y $n = 3$ y $n = 4$ e incluso más particularmente correspondiendo al menos el 60% en peso de dicha distribución a n inferior o igual a 4.

45 El segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicho oligómero, tal como el definido antes según la invención, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de reacción de poliadición (denominada adición de Michael) de dicha al menos una amina A) a dicho al menos un acrilato B), en presencia de un inhibidor de polimerización radical y en ausencia de cualquier disolvente, cualquier catalizador y cualquier otro reaccionante aparte de dicha amina A) y dicho acrilato B) e inhibidor, comprendiendo dicho procedimiento la adición progresiva y continua de dicha amina A) a dicho acrilato B) ya presente en el reactor y B) siempre en exceso estequiométrico y teniendo lugar dicha reacción a una temperatura superior a 40°C e inferior a 90°C, preferiblemente de 60 a 80°C y siendo detenida dicha reacción con un contenido de conversión de las funciones aminas N-H de al menos 95% y estando una relación inicial r de funciones acrilatos con dichas funciones aminas N-H, $r = \text{acrilato/N-H}$, entre r_{inf} y 1,1 r_{sup} y preferiblemente estando r comprendida entre r_{inf} y r_{sup} , definiéndose los valores r_{inf} y r_{sup} según las siguientes relaciones (1) y (2):

$$r_{\text{inf}} = 0,90 \cdot (f_A - 1) \cdot (f_B - 1) \quad (1)$$

$$r_{\text{sup}} = 2 \cdot f_A + 2 \cdot f_B - 6 \quad (2)$$

55 Otro objeto de la invención se refiere a una composición reticulable, que comprende al menos un oligómero tal como el definido anteriormente u obtenido por el procedimiento tal como se ha definido según la invención, con la presencia opcional de un diluyente reactivo, en particular elegido entre monómeros (met)acrílicos mono y/o

- 5 multifuncionales y pudiendo dicho diluyente reactivo ser idéntico a dicho acrilato de partida B) o pudiendo dicho diluyente ser diferente. Dicho diluyente reactivo puede usarse en particular para valores de viscosidades más altas del intervalo < 2000 mPa.s. Dicho diluyente idéntico a B) es, por definición, multifuncional acrílico, como B). Si es diferente de B), puede ser diferente por la naturaleza de la funcionalidad (met)acrílica, es decir, portar grupos metacrilatos o ser monofuncional acrilato o metacrilato o multifuncional (acrilato o metacrilato) de diferente naturaleza o de funcionalidad (grupos acrilatos o metacrilatos por mol) diferente de la de B) (en acrilatos). Dicho diluyente reactivo, además de su función como diluyente reactivo para ajustar la viscosidad al valor deseado para la aplicación final, puede servir igualmente para ajustar los rendimientos finales del producto reticulado obtenido a partir de dicha composición reticulable.
- 10 Más particularmente, dicha composición (reticulable) es una composición reticulable por radiación, preferiblemente entre UV, láser, LED o EB, que es una composición de revestimientos, en particular tintas, barnices, capas gelificadas (comúnmente llamadas «gel coats»), pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales, o es una composición para artículos en 3D por superposición de capas sucesivas o es una composición de moldeo.
- 15 Según otra variante, dicha composición es una composición reticulable por medio de peróxido (denominada comúnmente «P-cure») y en particular es una composición de revestimientos más particularmente de barnices, capas gelificadas («gel coats»), pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales, o es una composición de sellado químico o una composición de moldeo.
- Las composiciones de moldeo son composiciones reticulables para piezas moldeadas y en particular para materiales de estructura, incluidos materiales compuestos reforzados con refuerzos fibrosos.
- 20 Otro objeto de la invención se refiere al uso de un oligómero, tal como se ha definido anteriormente, como aglutinante en una composición reticulable. Según una primera opción de dicho uso, dicha composición es reticulable por radiación preferiblemente entre UV, láser, LED o EB, siendo dicha composición una composición de revestimientos, en particular tintas, barnices, capas gelificadas (comúnmente denominadas «gel coats»), pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales, o siendo una composición para artículos en 3D por superposición de capas sucesivas o siendo una composición de moldeo.
- 25 Según otra variante de dicho uso, se trata del uso en una composición reticulable por medio de peróxido (denominada comúnmente «P-cure») que es en particular una composición de revestimientos, más particularmente barnices, capas gelificadas («gel coats»), pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales, o una composición de sellado químico o una composición de moldeo.
- 30 Finalmente, la invención se refiere al producto final reticulado que resulta del uso de al menos un oligómero tal como el definido anteriormente u obtenido por el procedimiento definido anteriormente o que resulta de la reticulación de una composición tal como se ha definido anteriormente según la invención y en particular que es una película de revestimiento, más particularmente una película de tinta, barniz, revestimiento de capas gelificadas, adhesivo o que es un artículo en 3D o una junta de sellado químico o una pieza moldeada.
- 35 Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración de la invención y sus propiedades y de ningún modo limitan su alcance.

Parte experimental

Materias primas: Véase la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Materias primas

Nombre comercial (REF)	Nombre químico	Nombre abreviado (en francés)	Proveedor	Función según la invención	Funcionalidad
SR341	Diacrilato de 3-metil-1,5-pentano-diol	3M15PDDA	SARTOMER	Acrilato B)	$f_B = 2$
SR238	Diacrilato de hexanodiol	HDDA	SARTOMER	Acrilato B)	$f_B = 2$
SR455LM	Triacrilato de trimetilol-propano-tetraetoxilado	TMP4EOTA	SARTOMER	Acrilato B)	$f_B = 3$
SR454	Triacrilato de trimetilol-propano-trietoxilado	TMP3EOTA	SARTOMER	Acrilato B)	$f_B = 3$
SR351	Triacrilato de trimetilol-propano	TMPTA	SARTOMER	Acrilato B)	$f_B = 3$
DMAPA	3-(Dimetilamino)-1-propilamina	DMAPA	ALDRICH	Amina A)	$f_A = 2$
DMAPAPA	Dimetil-amino-propil-amino-propil-amina	DMAPAPA	ARKEMA	Amina A)	$f_A = 3$
1,3BAC	1,3-Bis(aminometilciclohexano)	1,3 BAC	mitsubishi	Amina A)	$f_A = 4$
1,4BAPP	1,4-Bis(3-aminopropil)-piperazina	1,4 BAPP	ALDRICH	Amina A)	$f_A = 4$
EMHQ	Éter metílico de hidroquinona	EMHQ	RHODIA	Inhibidor	
Darocure® 1173	2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	Dar1173	CIBA	Fotoiniciador	
Benzofenona	Difenil-metanona	BzPh	ARKEMA	Fotoiniciador	

Ejemplos de preparación de oligómeros según la invención**Ejemplo A1**

- 5 En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de ancla y coronado por un refrigerante ascendente sencillo, permitiendo dicho dispositivo la comunicación del medio de reacción con la atmósfera, una entrada de aire (burbujeo de aire), un embudo de goteo y una sonda termométrica, se introducen; 178,4 g de diacrilato de hexanodiol (HDDA) (0,7895 mol) y 84,7 mg de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).
- 10 Luego, se introduce progresivamente en el reactor por el embudo de goteo durante una hora: 33,5 g de dimetilamino-propilamino-propilamina (DMAPAPA) (0,2105 mol) mientras la mezcla de reacción se lleva progresivamente a 80°C y se mantiene a esta temperatura hasta una conversión superior al 95% de las funciones aminas reactivas primarias y secundarias ($1^{aria} + 2^{aria}$) y estabilización de la viscosidad, es decir, 10 horas de reacción. Después de enfriamiento a la temperatura ambiente, se obtiene un producto que tiene un aspecto
- 15 transparente amarillo claro.

Ejemplo A2

Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que el A) HDDA se reemplaza por igual peso, 178,4 g, de diacrilato de 3-metil-1,5-pentanodiol (3M1,5PDDA) (0,7895 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

Ejemplo A3

5 Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 188,49 g de diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) (0,7895 mol) y para A), 35,15 g de dimetilamino-propilamino-propilamina (DMAPAPA) (0,2105 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

Las composiciones molares y las características de los 3 oligómeros obtenidos A1, A2 y A3 se presentan a continuación en la tabla 2.

Tabla 2: Composición molar y características de los oligómeros A1, A2 y A3

Referencia del oligómero por ejemplo	A1	A2	A3
Componente reactivo (moles)			
A): 3M1,5PDDA		0,7895	
B): DPGDA			0,7895
B): HDDA	0,7895		
A): DMAPAPA	0,2105	0,2105	0,2105
Características			
r	2,50	2,50	2,35
t _A (mEq/g)	2,94	2,94	2,69
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	255	250	590
t _{acr} (mEq/g)	4,47	4,47	4,08
f _o (mEq/mol)	2,57	2,57	2,57
n _{med}	0,57	0,57	0,57
Mn calculada	575	575	631

Ejemplo B1

10 Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 303,45 g de triacrilato de trimetilol-propano (4 etoxi) (TMP4EOTA) (0,6429 mol) y para A), 36,42 g de dimetilamino-propilamina (DMAPA) (0,3571 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

Ejemplo B2

15 Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 197,34 g de triacrilato de trimetilol-propano (TMPTA) (0,6667 mol) y para A), 34,00 g de dimetilamino-propilamina (DMAPA) (0,3333 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

20 La tabla siguiente reagrupa las composiciones molares de los reaccionantes A) y B) y las características de los oligómeros B1 y B2 como las descritas anteriormente.

Tabla 3: Composición molar de los reaccionantes A) y B) y características de los oligómeros B1 y B2.

Referencia del oligómero	B1	B2
Componente reactivo (moles)		
B): TMP4EOTA	0,6429	
B): TMPTA		0,6667
A): DMAPA	0,3571	0,3333
Características		
r	2,70	3,00
t _A (mEq/g)	2,32	2,88
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	2000	6400
t _{acr} (mEq/g)	3,57	5,76
f _o (meq/mol)	4,25	4,00
n _{med}	1,25	1,00
Mn calculada	1190	694

Ejemplo C1

- 5 Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 193,71 g de diacrilato de hexanodiol (HDDA) (0,8571 mol) y para A), 28,58 g de 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina (1,4BAPP) (0,1429 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

Ejemplo C2

- 10 Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 193,71 g de diacrilato de hexanodiol (HDDA) (0,8571 mol) y para A), 20,29 g de 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano (1,3BAC) (0,1429 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

La composición molar de los reaccionantes A) y B) y las características de los oligómeros C1 y C2 se presentan en la Tabla 4 siguiente.

- 15 **Tabla 4:** Composición molar de los reaccionantes A) y B) y características de los oligómeros C1 y C2

Referencia del oligómero	C1	C2
Componente reactivo (moles)		
B): HDDA	0,8571	0,8571
A): 1.3BAC		0,1429
A): 1.4BAPP	0,1429	
Características		

r	3,00	3,00
t _A (mEq/g)	2,57	1,34
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	955	340
t _{acr} (mEq/g)	5,14	5,34
f _o (mEq/mol)	2,67	2,67
n _{med}	0,33	0,33
Mn calculada	519	499

Ejemplo D1

Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 380,45 g de triacrilato de trimetilol-propano (3 etoxi) (TMP3EOTA) (0,8889 mol) y para A), 22,22 g de 1,4- bis(3-aminopropil)-piperazina (1,4BAPP) (0,1111 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

Ejemplo D2

Se procede de manera idéntica a la del Ejemplo A1, excepto que los reactivos acrilato B) y amina A) se modifican como sigue: para B), 380,49 g de triacrilato de trimetilol-propano (3 etoxi) (TMP3EOTA) (0,8889 mol) y para A), 15,78 g de 1,3-bis(aminometil)-ciclohexano (1,3BAC) (0,1111 mol). Se obtiene un producto que tiene un aspecto transparente amarillo claro.

La composición molar de los reaccionantes A) y B) y las características de los oligómeros D1 y D2 se presentan en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5: Composición molar y características de los oligómeros D1 y D2

Referencia del oligómero	D1	D2
Componente reactivo (moles)		
TMP3EOTA	0,8889	0,8889
1,3BAC		0,1111
1,4BAPP	0,1111	
Características		
r	6,00	6,00
t _A (mEq/g)	1,10	0,56
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	1740	1278
t _{acr} (mEq/g)	5,52	5,61
f _o (mEq/mol)	4,00	4,00
n _{med}	0,20	0,20
Mn calculada	725	713

Los oligómeros preparados según los ejemplos descritos anteriormente se sometieron a ensayos en formulaciones reticulables (composiciones de aplicación) como se describe a continuación.

Formulaciones y preparación

5 Los oligómeros se formulan por mezclamiento a temperatura ambiente según las siguientes composiciones F1 a F18 con dos tipos de formulaciones ensayadas.

Fórmulas impares (F1, F3, F5, ... F17)

Oligómero acrilato (A1 a D2): 96% en peso

Darocure® 1173: 4% en peso

Fórmulas pares (F2, F4, F6, ... F18)

10 Oligómero acrilato (A1 a D2): 96% en peso

Darocure® 1173: 2% en peso

Benzofenona: 2% en peso

15 Las composiciones de las formulaciones producidas F1 a F18 y sus propiedades se presentan en las tablas siguientes 6 a 9. Los métodos de caracterización de dichos oligómeros y de determinación de las propiedades de dichas formulaciones F1 a F18 y las condiciones utilizadas se recogen a continuación después de estas tablas 6 a 9).

Tabla 6: Formulaciones F1 a F6 a base de los oligómeros A1 a A3

Referencia de la formulación	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Componentes						
A1	96,0	96,0				
A2			96,0	96,0		
A3					96,0	96,0
Darocure® 1173	4,0	2,0	4,0	2,0	4,0	2,0
Benzofenona		2,0		2,0		2,0
Propiedades						
Velocidad de reticulación (mm/min)	25	55	20	55	25	60
Dureza Persoz	91	139	84	114	59	75
Dureza al lápiz (5B - 5H)	H	H	HB	HB	B	HB
Flexibilidad (mm)	3	3	3	3	4	3
Resistencia a disolventes	300	300	300	300	54	126

Tabla 7: Formulaciones F7 a F10 a base de los oligómeros B1 y B2

Referencia de la formulación	F7	F8	F9	F10
Componentes				

ES 2 779 316 T3

B1	96,0	96,0		
B2			96,0	96,0
Darocure® 1173	4,0	2,0	4,0	2,0
Benzofenona		2,0		2,0
Propiedades				
Velocidad de reticulación (mm/min)	40	65	100	
Dureza Persoz	96	157	97	
Dureza al lápiz (5B - 5H)	HB	HB	4B	
Flexibilidad (mm)	4	4	20	
Resistencia a disolventes	300	300	300	

Tabla 8: Formulaciones F11 a F14 a base de los oligómeros C1 y C2

Referencia de la formulación	F11	F12	F13	F14
Componentes				
C1	96,0	96,0		
C2			96,0	96,0
Darocure® 1173	4,0	2,0	4,0	2,0
Benzofenona		2,0		2,0
Propiedades				
Velocidad de reticulación (mm/min)	35	65	30	45
Dureza Persoz	94	93	113	91
Dureza al lápiz (5B - 5H)	2H	H	HB	HB
Flexibilidad (mm)	6	4	8	6
Resistencia a disolventes	300	300	300	300

Tabla 9: Formulaciones F15 a F18 a base de los oligómeros D1 y D2

Referencia de la formulación	F15	F16	F17	F18
Componentes				
D1	96,0	96,0		

D2			96,0	96,0
Darocure® 1173	4,0	2,0	4,0	2,0
Benzofenona		2,0		2,0
Propiedades				
Velocidad de reticulación (mm/min)	35	55	25	40
Dureza Persoz	160	124	186	170
Dureza al lápiz (5B - 5H)	3H	B	HB	HB
Flexibilidad (mm)	15	10	20	15
Resistencia a disolventes	300	300	300	300

Métodos de determinación de las características de los oligómeros y de las propiedades de las formulaciones.

1) Aspecto

5 Se observa el producto visualmente a la luz del día, a través de un frasco de vidrio incoloro de 60 mL y se distingue si el producto es:

- Transparente: sin turbidez, es comparable al agua.
- Velado: no permite una visión clara a través del frasco.
- Turbio: frasco opaco, no se puede percibir ninguna imagen a través del frasco.

10 2) Viscosidad: Según la viscosidad Noury

Se mide el tiempo de recorrido, en el líquido a caracterizar, de una bola de acero sometida a la gravedad. La norma AFNOR XP.T51-213 especifica 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, correspondiendo 1 segundo a 0,1 Pa.s.

15 3) Contenido de amina t_A : Cálculo según la relación (6) definida anteriormente en la descripción.

4) Funcionalidad f_o : Cálculo según la relación (7) definida anteriormente en la descripción

5) Contenido de acrilato t_{acr} : Cálculo según la relación (8) definida anteriormente en la descripción

6) Reactividad por velocidad de reticulación

20 Las formulaciones F1 a F18 se aplican en forma de una película de 12 μm sobre una tarjeta de contraste («*Penoparc charts form 1B® Leneta*»), luego se reticulan usando una lámpara UV, Fusion Hg a 120 W/cm. Se mide la velocidad de paso mínima necesaria (en m/min) para obtener una película seca al tacto. Cuanto mayor es la velocidad, más reactiva es la formulación.

Para los ensayos de dureza, flexibilidad y resistencia a la acetona, las películas fotorreticuladas se dejan en una habitación climatizada a 23°C durante 24 horas después de la reticulación y antes de las mediciones.

25 7) Dureza Persoz

La formulación a examinar se aplica en forma de una película de 100 μm sobre una placa de vidrio y se reticula con una lámpara UV, Fusion Hg 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min.

El resultado se expresa en número de oscilaciones antes de la amortiguación de las oscilaciones (paso de 12° a 4° de amplitud), de un péndulo en contacto con la placa de vidrio revestida, según la norma ISO 1522.

30 8) Flexibilidad

ES 2 779 316 T3

La formulación examinada se aplica en forma de una película de 100 µm sobre una placa de acero lisa de 25/10 mm de espesor (D-46® Q-Panel), luego se reticula con una lámpara UV, Fusion Hg 120 W/cm a una velocidad 8 m/min.

- 5 Se curva la placa revestida sobre mandriles cilíndricos, según la norma ISO 1519. El resultado se expresa por el valor (en mm) del radio de curvatura más pequeño que se puede dar al revestimiento sin que se agriete ni se despegue del soporte.

9) Resistencia a la acetona (resistencia química)

- 10 La formulación examinada se aplica en forma de una película de 12 µm sobre una placa de vidrio, luego se reticula con una lámpara UV, Fusion Hg 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min. Se frota el revestimiento con un paño empapado en acetona. El resultado obtenido corresponde al tiempo (expresado en segundos) más allá del cual la película se despega y/o se disgrega.

10) Masa molecular media en número Mn: Calculada según la relación (4) definida anteriormente en la descripción.

REIVINDICACIONES

1. Oligómero acrilado, caracterizado por que tiene una funcionalidad media en número de acrilato f_0 estrictamente superior a 2 acrilatos por mol, que tiene una estructura ramificada y que resulta de la reacción de poliadición de al menos una amina A) de funcionalidad f_A de grupos N-H de al menos 2, preferiblemente de 2 a 6, significando dicha funcionalidad de N-H una funcionalidad media en número si se trata de una mezcla de aminas, siendo dicha amina A) portadora de funciones aminas primarias y/o secundarias, pudiendo dicha amina A) ser portadora opcionalmente además de al menos una función amina terciaria (sin N-H), a al menos un acrilato multifuncional B) de funcionalidad f_B de grupos acrilatos de al menos 2, preferiblemente de 2 a 6, significando dicha funcionalidad de acrilatos una funcionalidad media en número si se trata de una mezcla de acrilatos, con una funcionalidad media en número por mol en el conjunto de componentes A) y B) superior a 2 y comprendiendo dicho oligómero en su estructura de unidad repetitiva al menos un grupo aminoacrilato $-O_2C-CH_2-CH_2-N=$ resultante de dicha poliadición y con un contenido de nitrógeno t_A , procedente de dicha amina A), superior o igual a 0,35 mEq/g y una relación inicial $r =$ acrilato/N-H, comprendida entre r_{inf} y 1,1 r_{sup} y preferiblemente estando comprendida r entre r_{inf} y r_{sup} , definiéndose los valores r_{inf} y r_{sup} según las siguientes relaciones (1) y (2):

$$r_{inf} = 0,90 \cdot (f_A - 1) \cdot (f_B - 1) \quad (1)$$

$$r_{sup} = 2 \cdot f_A + 2 \cdot f_B - 6 \quad (2)$$

y definiéndose un número medio n_{med} de restos repetitivos (unidades repetitivas) por oligómero según la siguiente relación (3):

$$n_{med} = 1 / [(r \cdot f_A / f_B) + 1 - f_A] \quad (3)$$

2. Oligómero según la reivindicación 1, caracterizado por que la viscosidad de dicho acrilato B) medida según el método ISO 2555 a 23°C es inferior a 200 mPa.s bajo un cizallamiento de 100 s⁻¹.

3. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que dicho acrilato B) se selecciona entre: b1) acrilatos de polioles alifáticos o cicloalifáticos eventualmente alcoxilados, b2) oligoéteres-acrilatos, b3) acrilatos fenólicos alcoxilados o b4) aminoacrilatos acrilados o sus mezclas y preferiblemente según b1) o b4) o sus mezclas.

4. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que tiene un contenido de grupos acrilatos t_{acr} superior a 2,3 y preferiblemente de 3,5 a 10 mmoles/g o miliequivalentes/g.

5. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que tiene una masa molecular media en número M_n definida de acuerdo con la siguiente relación (4), que varía de 275 a 5000, preferiblemente de 300 a 3000:

$$M_n = M_B + (n_{med} \cdot M_u) \quad (4)$$

siendo M_u la masa molecular de la unidad repetitiva definida según la relación (5) siguiente:

$$M_u = M_A + (f_{A2} + 2 \cdot f_{A1} - 1) \cdot M_B \quad (5)$$

siendo n_{med} el número medio de unidades repetitivas tal como se ha definido en la reivindicación 1,

siendo M_B la masa molecular del acrilato B),

siendo M_A la masa molecular de la amina A),

siendo f_{A1} el número de funciones -NH₂ amina primaria, por amina A y

siendo f_{A2} el número de funciones -NH- amina secundaria, por amina A).

6. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que tiene un contenido de nitrógeno procedente de la amina t_A expresado en mEq/g que varía de 0,4 a 5, preferentemente de 0,45 a 4 mEq/g, definiéndose t_A según la relación (6) siguiente:

$$t_A = 1000 \cdot n_{med} \cdot (f_{A1} + f_{A2} + f_{A3}) / M_n \quad (6)$$

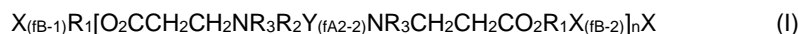
siendo M_n la masa molecular media en número tal como se ha definido según la reivindicación 5,

siendo f_{A1} el número de funciones -NH₂ amina primaria, por amina A) y
 siendo f_{A2} el número de funciones -NH- amina secundaria, por amina A)
 siendo f_{A3} el número de funciones -N= amina terciaria, por amina A).

5 7. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A superior o igual a 2 y por que dicho acrilato B) tiene una funcionalidad f_B superior o igual a 3 o inversamente dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A superior o igual a 3 y dicho acrilato B) tiene una funcionalidad f_B superior o igual a 2.

8. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que:

- 10 - dicha amina A) tiene la fórmula general $(NH_2)_{f_{A1}}R_2(NHR_3)_{f_{A2}}$, siendo $R_2 = R'(NR''R''')_{f_{A3}}$, R_3 , R' , R'' y R''' alquilos de C_1 a C_3 idénticos o diferentes, siendo f_{A1} igual a 0 y siendo el número de funciones aminas primarias por mol, siendo f_{A2} superior o igual a 2 y siendo el número de funciones aminas secundarias por mol y siendo f_{A3} superior o igual a 0 y siendo el número de funciones aminas terciarias por mol y siendo $f_A = f_{A2}$
- 15 - dicho acrilato B) tiene la fórmula general $R_1(X)_{f_B}$, siendo X un grupo acrilato $CH_2=CH-CO_2-$ y siendo R_1 el residuo de dicho acrilato B) portador de f_B acrilatos por mol,
- dicho oligómero comprende el producto de la fórmula general (I) siguiente:



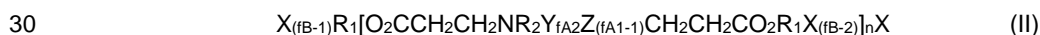
20 siendo $Y = -(NR_3CH_2CH_2COOR_1X_{(f_B-1)})$.

9. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que:

- dicha amina A) tiene la fórmula general $(NH_2)_{f_{A1}}R_2(NHR_3)_{f_{A2}}$, siendo $R_2 = R'(NR''R''')_{f_{A3}}$, R_3 , R' , R'' y R''' alquilos de C_1 a C_3 idénticos no diferentes, siendo f_{A1} superior o igual a 1 y siendo el número de funciones aminas primarias por mol, siendo f_{A2} superior o igual a 0 y siendo el número de funciones aminas secundarias por mol y siendo f_{A3} superior o igual a 0 y siendo el número de funciones aminas terciarias por mol, y siendo

$$f_A = 2 * f_{A1} + f_{A2}$$

- dicho acrilato B) tiene la fórmula general $R_1(X)_{f_B}$, siendo X un grupo acrilato $CH_2=CH-CO_2-$ y siendo R_1 el residuo de dicho acrilato B) portador de f_B acrilatos por mol
- dicho oligómero comprende el producto de fórmula general (II) siguiente:



siendo $Y = -(NR_3CH_2CH_2CO_2R_1X_{(f_B-1)})$ y

$Z = -(N(CH_2CH_2COOR_1X_{(f_B-1)})_2)$.

10. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha funcionalidad f_A es igual a 3 y por que dicha amina A) se selecciona entre una diamina portadora de una función amina primaria y de una función amina secundaria o una triamina portadora de 3 funciones aminas secundarias.

11. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A igual a 2 y es una amina primaria o una diamina portadora de 2 funciones aminas secundarias y por que dicho acrilato B) es un triacrilato eventualmente alcoxilado, no excediendo de 3 el número de resto alcoxi por acrilato en el caso en el que dicho triacrilato esté alcoxilado si dicho alcoxi es etoxi y no excediendo de 1 el número de restos alcoxi por acrilato si dicho alcoxi es propoxi.

12. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha amina A) tiene una funcionalidad f_A igual a 3, que es una diamina primaria-secundaria o una triamina portadora de 3 funciones aminas secundarias y por que dicho acrilato B) es un diacrilato eventualmente alcoxilado, no excediendo de 2 el número de restos alcoxi por acrilato en el caso en el que dicho diacrilato esté alcoxilado si dicho alcoxi es etoxi y no excediendo de 1 el número de restos alcoxi por acrilato si dicho alcoxi es propoxi.

13. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha funcionalidad f_A es igual a 4 y dicha amina A) se selecciona entre una diamina portadora de 2 funciones aminas primarias o una triamina portadora de 1 función amina primaria y 2 funciones aminas secundarias o una tetra-amina portadora de 4 funciones aminas secundarias.

14. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha funcionalidad f_A es igual a 5 y dicha amina A) se selecciona entre una triamina portadora de dos funciones aminas primarias y de una función amina secundaria o una tetra-amina portadora de una función amina primaria y de tres funciones aminas secundarias o una pentaamina portadora de 5 funciones aminas secundarias.
- 5 15. Oligómero según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha funcionalidad f_A es igual a 6 y por que dicha amina A) se selecciona entre una triamina portadora de tres funciones aminas primarias o una tetra-amina portadora de 2 funciones aminas primarias y de 2 funciones aminas secundarias o una pentaamina portadora de 1 función amina primaria y de 4 funciones aminas secundarias o una hexaamina portadora de 6 funciones aminas secundarias.
- 10 16. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que resulta de la reacción entre al menos dos aminas A) y/o al menos dos acrilatos B).
17. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que comprende n unidades repetitivas con una distribución molecular en función de n que comprende al menos los 4 productos correspondientes a: $n = 0$ y $n = 1$ y $n = 2$ y $n = 3$ y más particularmente correspondiendo al menos 50% en peso de dicha distribución a n inferior o igual a 3.
- 15 18. Procedimiento para la preparación de un oligómero tal como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que comprende una etapa de reacción de poliadición (de Michael) de dicha al menos una amina A) a dicho al menos un acrilato B), en presencia de un inhibidor de polimerización por radicales y en ausencia de disolvente, catalizador y otro reaccionante aparte de dicha amina A) y dicho acrilato B) e inhibidor, comprendiendo dicho procedimiento la adición progresiva y continua de dicha amina A) a dicho acrilato B) ya presente en el reactor y siempre en exceso estequiométrico y teniendo lugar dicha reacción a una temperatura superior a 40°C e inferior a 90°C, preferiblemente de 60 a 80°C y siendo detenida dicha reacción a una tasa de conversión de las funciones aminas N-H a al menos 95% y estando una relación inicial r entre las funciones acrilato y las funciones aminas N-H, $r = \text{acrilato/NH}$ entre r_{inf} y 1,1 r_{sup} y preferiblemente estando comprendida r entre r_{inf} y r_{sup} , definiéndose los valores r_{inf} y r_{sup} según las siguientes relaciones (1) y (2):
- 20
- 25
- $$r_{\text{inf}} = 0,90 \cdot (f_A - 1) \cdot (f_B - 1) \quad (1)$$
- $$r_{\text{sup}} = 2 \cdot f_A + 2 \cdot f_B - 6 \quad (2)$$
19. Composición reticulable, caracterizada por que comprende al menos un oligómero tal como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 17 u obtenido por el procedimiento tal como el definido según la reivindicación 18, con la presencia opcional de un diluyente reactivo, en particular elegido entre monómeros (met)acrílicos mono y/o multifuncionales y que pueden ser idénticos a dicho acrilato de partida B).
- 30 20. Composición según la reivindicación 19, caracterizada por que se trata de una composición reticulable por radiación, preferiblemente entre UV, láser, LED o EB, por que es una composición de revestimientos, en particular tintas, barnices, capas gelificadas, pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales o es una composición para artículos en 3D por superposición de capas sucesivas o es una composición de moldeo.
- 35 21. Uso de un oligómero, tal como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 17, como aglutinante en composiciones reticulables.
22. Uso según la reivindicación 21, caracterizado por que dicha composición es reticulable por radiación, preferiblemente entre UV, láser, LED o EB, siendo dicha composición una composición de revestimientos, en particular tintas, barnices, capas gelificadas, pinturas o adhesivos, en particular adhesivos estructurales o siendo una composición para artículos en 3D por superposición de capas sucesivas o siendo una composición de moldeo.
- 40 23. Producto final reticulado, caracterizado por que resulta del uso de al menos un oligómero tal como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 17 u obtenido por el procedimiento tal como el definido según la reivindicación 18 o que resulta de la reticulación de una composición tal como la definida según una de las reivindicaciones 19 o 20 y en particular por que se trata de una película de revestimiento, más particularmente una película de tinta, barniz, revestimiento de capas gelificadas, adhesivo o un artículo en 3D o una junta de sellado químico o una pieza moldeada.
- 45