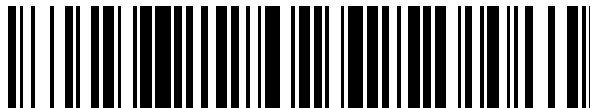


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 574**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2016 PCT/FR2016/052583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2016 E 16788178 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3359607**

54 Título: **Oligómero iónico y composición polimerizable que lo contiene para materiales hidrofragmentables para uso provisional**

30 Prioridad:

09.10.2015 FR 1559638

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

27.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONNIER, GUILLAUME;
DUQUENNE, CHRISTOPHE y
BEAUDRAIS, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 796 574 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

Oligómero iónico y composición polimerizable que lo contiene para materiales hidrofragmentables para uso provisional

La presente invención según las reivindicaciones 1 a 18 se refiere a un oligómero específico portador de al menos una insaturación etilénica reticulable y al menos un enlace iónico en forma de carboxilato de amonio, cuyo oligómero comprende en su estructura al menos un grupo aminoacrilato y al menos una amina terciaria incluyendo aminoacrilato, en forma salificada de carboxilato de amonio con al menos un compuesto de ácido carboxílico. Más particularmente, el oligómero que es el objeto de la presente invención es el resultado de la asociación por enlace iónico de carboxilato de amonio entre un oligómero precursor portador de dicho al menos un grupo aminoacrilato y de dicho compuesto de ácido carboxílico, cuyo compuesto ácido puede ser un monoácido o un poliácido y en particular un poliácido que es un diácido, pudiendo dicho compuesto ácido estar saturado o insaturado y pudiendo dicho oligómero precursor ser portador de insaturación etilénica polimerizable, en particular acrilato o pudiendo estar sin ninguna insaturación etilénica estando aportada, en este caso, la insaturación etilénica del oligómero de la presente invención por dicho compuesto de ácido carboxílico.

El objetivo principal del oligómero según la invención es su uso en aplicaciones relacionadas con materiales con una función o uso provisional como recubrimientos u objetos que pueden eliminarse fácilmente después de una función provisional, mediante una simple limpieza con agua o solución salina u otra solución acuosa, en particular que tiene un $\text{pH} > 7$ y preferiblemente > 8 , más particularmente por un chorro de agua y opcionalmente a una temperatura adecuada y superior a la temperatura de transición vítrea del producto reticulado obtenido. Una ventaja particular que se busca de estos recubrimientos y artículos o piezas funcionales es que respeten la salud de los operarios y del medio ambiente en general sin el uso de disolventes peligrosos o productos corrosivos y que puedan afectar la salud y el medio ambiente. Las aplicaciones más particulares contempladas también están ligadas con su alta sensibilidad al agua y su capacidad para formar geles en agua (hidrogeles) que pueden servir como vectores de diversos principios activos en medio acuoso y son fácilmente eliminables si es necesario.

Más particularmente, la presente invención se refiere a productos reticulados de dichos oligómeros según la invención, con productos reticulados que son hidrofragmentables o hidrosolubles, permitiendo así su completa eliminación por agua o en un medio acuoso como se expone anteriormente. En particular, este tipo de producto tiene interés en una composición reticulable para servir como material de soporte (también llamado material de sacrificio) para las piezas que se construyen en la técnica de impresión 3D, en particular según la técnica de chorro de tinta 3D/Polyjet con proyección de composición reticulable (también llamada resina) y curado bajo radiación, en particular UV capa tras capa. Dicho soporte o material de sacrificio se elimina posteriormente usando una pasada simple en un baño de agua con el pH y la temperatura del baño adaptados a la técnica y a la composición reticulable usada. En ciertos casos, puede ser necesario tener agitación o un tiempo de remojo y/o la presencia de aditivos que permitan esta eliminación.

Antes de la reticulación bajo radiación y, en particular, bajo lámpara UV, la composición reticulable que comprende dicho oligómero reticulable debe presentar una viscosidad menor de 30 mPa.s a la temperatura de eyección de dicha composición, que es típicamente mayor de 45 °C. Durante el proceso de fabricación, el material de sacrificio debe proporcionar las características esperadas de un soporte con una resistencia mecánica esencialmente buena para satisfacer la función del material de "soporte" y una velocidad mínima de curado (reticulación) bajo radiación, en particular UV. Preferiblemente, la reactividad corresponde a una velocidad de curado (o reticulación) equivalente a menos de 1 pasada a 10 m/min bajo una lámpara UV de 120 vatios/cm para un recubrimiento de 25 micras. Una buena estabilidad dimensional con baja contracción, preferiblemente $< 1\%$ también puede ser de interés.

Al final de la impresión tridimensional, el material de sacrificio (soporte) debe disolverse o eliminarse rápidamente por hidrofragmentación en agua o una solución acuosa sin dejar marcas en la superficie del objeto 3D así producido. El material para uso provisional a sacrificar es hidrofragmentable según la presente invención si, después de colocarlo en agua o en una solución salina acuosa o solución básica ($\text{pH} > 7$) bajo agitación magnética, el material se desintegra en forma de una fracción "hidrodispersable" o "hidrosoluble" (que pasa a la fase acuosa después de filtración en papel de filtro estándar) y/o una fracción sólida residual (después de filtración) de tamaño de partícula homogéneo y que no supere los 10 mm. Más preferiblemente, esta desintegración da como resultado dos fracciones como se definen anteriormente. Como prueba adecuada para caracterizar el grado de hidrofragmentabilidad, se puede usar la prueba como se describe en la parte experimental de la descripción.

El material de soporte de sacrificio que rodea el objeto 3D contemplado tiene la función provisional de soportar gradualmente la forma de dicho artículo a medida que progresa el número de capas impresas y reticuladas una a una.

Desde el estado de la técnica, las soluciones conocidas más comunes de composiciones reticulables que pueden servir como material de "soporte" para el objeto 3D impreso capa a capa están basadas en material inerte (no reactivo bajo radiación) e hidrosoluble, o bien basadas en una composición polimerizable basada en monómeros u oligómeros monoetilénicos hidrosolubles polimerizables bajo radiación y que comprende como componente esencial componentes oligoméricos o poliméricos inertes hidrosolubles u otros aditivos hidrosolubles que hacen que el material de "soporte" sea eliminable por disolución en agua.

Por ejemplo, el documento US 2013/0234370 describe una composición para material de soporte hidrosoluble que comprende un monómero polimerizable monofuncional hidrosoluble y un polioxipropilenglicol con un Mn que va de 100 a 5000 y/o agua.

5 El documento US 2013/0337277 describe una composición líquida para estructuras temporales autodestruibles para un procedimiento de impresión 3D, comprendiendo dicha composición un copolímero biodegradable por degradación enzimática con activación de una enzima bioespecífica después de terminar el objeto 3D. Dicho copolímero puede comprender polietilenglicol, poli(ácido acrílico), poli(ácido hialurónico), policaprolactona o polivinilalcohol.

10 El documento US 2012/0178845 también describe composiciones reticulables bajo radiación para impresión 3D bajo radiación y, en particular, una composición adecuada como soporte para el objeto 3D que tiene como componente reactivo un componente acrílico o componente portador de viniléteres o un componente miscible con agua, que se hincha en agua o en una solución básica o ácida después de la reticulación, pudiendo ser dicho componente un oligómero de uretano acrilado basado en polietilenglicol o un oligómero de poliol parcialmente acrilado o un oligómero acrilado que tiene sustituyentes hidrófilos entre amina, hidroxilo o ácido. También está presente un componente no reactivo elegido entre polietilenglicol (PEG), metoxiPEG, glicerol, poliol polietoxilado o propilenglicol.

15 El documento CA 2.239.439 se refiere a aplicaciones distintas a la impresión de objetos 3D y describe un procedimiento para producir pinturas acuosas reticulables bajo radiación, cuyas pinturas son solubles en agua y se obtienen mezclando una prepintura A, basada en un aglutinante oligomérico o polimérico portador de al menos dos insaturaciones etilénicas que no es miscible con agua, con una amina B) primaria-terciaria al 0,2 a 5 % en peso con respecto a dicha prepintura con incorporación de dicha amina en dicho oligómero o polímero, seguido de
20 neutralización de los grupos amino por un ácido y solubilización en agua de la pintura y ajuste de su viscosidad. No se describe ni se enseña ninguna mención de uso de tal composición una vez reticulada como material con función provisional y temporal y en particular eliminable por agua.

25 El documento CA 2.239.310 describe composiciones similares al caso anterior, pinturas acuosas, pero partiendo de un aglutinante reactivo compatible, dispersable o soluble en agua y con un aumento de esta compatibilidad (solubilidad) por modificación de dicho aglutinante con una amina y neutralización por un ácido para mejorar la solubilidad del aglutinante de pintura antes de la reticulación bajo radiación.

El documento US 5.792.827 describe composiciones acuosas de recubrimientos para madera o papel, reticulables bajo radiación y basados en un aducto de un acrilato multifuncional con una amina. Las aminas pueden neutralizarse con un ácido como el ácido láctico, acético, fórmico o fosfórico.

30 El documento US 2012/0157351 describe un método para inhibir la formación de aglomerados hidratados en un fluido entre agua, gas y opcionalmente un hidrocarburo líquido, que comprende la adición en dicho líquido de un aditivo antiaglomerante o de sus sales. Como productos aditivos, se ejemplifican los productos de adición de dimetilpropilamina o de dibutilpropilamina a acrilato de 2-etilhexilo con salificación de la amina terciaria por 1-clorobutano o ácido acético respectivamente. No se describe ni se sugiere ningún uso en una composición
35 polimerizable o reticulable y ningún uso para materiales con una función provisional.

40 Ninguno de los documentos citados describe ni enseña el principio de la presente invención para obtener materiales con una función provisional y fácilmente eliminables por agua y según sea necesario, como soporte para objetos impresos en 3D capa a capa (bajo radiación), o bien como recubrimientos provisionales o como un vector de principio activo provisional, también eliminable con agua y, en particular, el principio de una construcción reticulada mixta con enlaces iónicos reversibles y estructuras hidrofílicas asociadas que tienen una viscosidad adaptada al aplicación y una resistencia mecánica suficiente para cumplir su función de uso como material provisional eliminable con agua o con una solución acuosa adaptada.

45 En particular, la composición del oligómero según la invención o la composición polimerizable y en particular reticulable que lo comprende, más particularmente que conduce por reticulación al material de soporte de objetos 3D, está libre de cualquier componente libre o de aditivo libre hidrosoluble y no reactivo mediante reticulación como se describe en el estado de la técnica citado anteriormente.

50 La invención se refiere en primer lugar a un oligómero que es iónico al ser portador de al menos un enlace iónico de carboxilato de amonio y que se obtiene a partir de un oligómero precursor P que comprende al menos un grupo aminoacrilato y un compuesto ácido salificante mediante dicho enlace iónico de carboxilato de amonio, al menos una amina terciaria de dicho oligómero P, que puede ser un aminoacrilato u opcionalmente otro grupo amina terciaria (teniendo grupo o función amina el mismo significado a continuación) portado por un compuesto amina que forma dicho al menos un grupo aminoacrilato.

La invención también se refiere a dicho oligómero precursor P como un intermedio para preparar dicho oligómero como se define según la presente invención.

55 También es parte de la invención, según la reivindicación 19, una solución de dicho oligómero en un diluyente reactivo y una composición polimerizable, en particular reticulable, que comprende al menos un oligómero como se define según la invención.

- Otro objeto de la invención según la reivindicación 20 se refiere a un procedimiento para la preparación de dicho oligómero que comprende en primer lugar la preparación de un oligómero precursor P y luego su salificación con un compuesto de ácido carboxílico en forma de carboxilato de amonio de al menos una amina terciaria de dicho oligómero P, que puede ser al menos uno de dichos grupos aminoacrilato y opcionalmente al menos una amina terciaria portada por la amina de adición inicial que forma dicho grupo aminoacrilato.
- También forma parte de la presente invención, según las reivindicaciones 23 a 26, el uso de dicho oligómero o de su solución en un diluyente reactivo o de una composición polimerizable, en particular reticulable, que lo comprende o del oligómero obtenido por el procedimiento descrito según la invención, (el uso) como aglutinante polimerizable y más particularmente reticulable para aplicaciones en materiales con una función o uso provisional, eliminables con agua, con una solución salina acuosa o con otra solución acuosa que sea básica, preferiblemente para recubrimientos, hidrogeles o para material de soporte para la impresión 3D de objetos capa a capa.
- Finalmente, la presente invención según la reivindicación 27 también cubre el producto terminado, material polimérico, en particular reticulado, obtenido por polimerización (polímero) y en particular reticulación (producto reticulado) de una composición que comprende dicho oligómero iónico.
- Por lo tanto, el primer objeto de la invención se refiere a un oligómero polimerizable, en particular reticulable, portador de al menos una insaturación etilénica y al menos un enlace iónico de carboxilato de amonio y que comprende en su estructura o en su composición:
- P) al menos un oligómero precursor portador de al menos una función amina terciaria en forma de grupo aminoacrilato, preferiblemente al menos dos funciones amina terciaria en forma de grupos aminoacrilato, resultantes de la adición de A) al menos un compuesto de amina según A1) portador de al menos una función amina primaria (-NH₂) y/o secundaria (-NH) y opcionalmente al menos una función amina terciaria y/o según A2) portador de al menos una función amina secundaria (-NH) y opcionalmente al menos una función amina terciaria (con el compuesto de amina según A2) que no tiene función de amina primaria -NH₂), en B) al menos un compuesto de acrilato hidrófilo con formación así de dicho al menos un grupo aminoacrilato, y
- C) al menos un compuesto de ácido carboxílico unido a dicho oligómero precursor P por al menos un enlace iónico de carboxilato de amonio con al menos uno de dichos grupos aminoacrilato y opcionalmente (con) al menos una de dichas funciones amina terciaria de dicho compuesto de amina A),
- siendo preferiblemente dicho oligómero portador de al menos dos enlaces iónicos de carboxilato de amonio tales como se definen anteriormente.
- El término "polimerizable" significa "capaz de polimerizar mediante al menos una insaturación etilénica polimerizable" y el término "reticulable" es un caso más específico del término "polimerizable" donde dicho oligómero "puede reticularse solo y por lo tanto porta al menos 2 insaturaciones etilénicas polimerizables por molécula". Es obvio que dicho oligómero si es "polimerizable" y "reticulable" solo también es, respectivamente, "copolimerizable" y "correticulable" en una composición de monómeros y/u otros oligómeros "polimerizables" o "reticulables".
- Un acrilato "hidrófilo" significa según la presente invención que dicho acrilato es soluble en agua o hidrodispersable en agua sin tensioactivo, también llamado "autodispersable" en agua.
- Según una primera opción particular en dicho oligómero de la invención, dicho compuesto de amina A) se puede seleccionar entre:
- A1) un compuesto de amina portador de al menos una, en particular una función amina primaria y opcionalmente al menos una, en particular una función amina terciaria y/o al menos una, en particular una función amina secundaria y/o
- A2) un compuesto de amina portador de al menos una, en particular una función amina secundaria y opcionalmente al menos una, en particular una función amina terciaria,
- y siendo dicho compuesto de acrilato B) al menos un compuesto de acrilato multifuncional según B1) y/o monofuncional según B2) y en particular en el caso en que A) sea un compuesto según A1) o comprenda un compuesto de amina según A1), dicho compuesto de acrilato B) es una mezcla de al menos un acrilato multifuncional según B1) y al menos un acrilato monofuncional según B2).
- Más particularmente, dicho compuesto de acrilato hidrófilo B) es una mezcla de compuesto de acrilato multifuncional (hidrófilo) según B1) y de compuesto de acrilato monofuncional (hidrófilo) según B2).
- Dicho grupo aminoacrilato del oligómero de la invención puede portar al menos una insaturación etilénica, en particular acrilato o ninguna insaturación etilénica y, en este último caso, dicho compuesto ácido C) está etilénicamente insaturado.
- Según una opción preferida de dicho oligómero, dicho compuesto ácido C) es un monoácido según C1) que está etilénicamente insaturado según C11) y dicho oligómero porta al menos dos enlaces iónicos de carboxilato de amonio.

Existen diferentes opciones para dicho compuesto de ácido carboxílico C). Primero:

- cuando dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C1) un monoácido, en este caso:

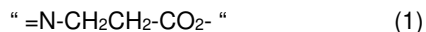
5 C1) puede ser un monoácido según C11) que está etilénicamente insaturado y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero está portada por al menos dicho monoácido según C11) por enlace de carboxilato de amonio con al menos una de dichas funciones amina terciaria entre dichos grupos aminoacrilato u opcionalmente entre las funciones amina terciaria de dicho compuesto de amina A) y eventualmente al menos otra insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de grupo aminoacrilatoacrilato terminal de dicho oligómero precursor P o C1) puede ser un monoácido según C12) que está saturado y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de grupo aminoacrilatoacrilato terminal de dicho oligómero precursor P, siendo preferiblemente dicho monoácido según C1) según C11) un monoácido insaturado y

- cuando dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C2) un ácido policarboxílico y preferiblemente un diácido, en este caso:

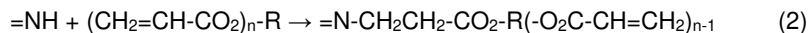
15 C2) puede ser un poliácido según C21) que está etilénicamente insaturado, en particular diácido etilénicamente insaturado y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos dicho poliácido según C21) y eventualmente además, al menos una insaturación etilénica es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de grupos aminoacrilatoacrilato terminales de dicho oligómero precursor P o

20 C2) puede ser un poliácido saturado según C22), en particular diácido saturado y dicho oligómero precursor P porta al menos un grupo aminoacrilatoacrilato terminal y dicho oligómero resultante tiene al menos dos insaturaciones de acrilato etilénico.

Dicho grupo "aminoacrilato" corresponde al grupo de enlace formado durante la reacción de adición de un grupo "=NH" de dicho compuesto de amina A) a un grupo acrilato $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-$, con dicho grupo aminoacrilato representado por la siguiente fórmula:



25 Un grupo "aminoacrilatoacrilato terminal" significa un grupo acrilato residual de un acrilato multifuncional según B1), después de la formación de un grupo "aminoacrilato" como se explica anteriormente con un grupo acrilato de un acrilato según B1): $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2)_n-\text{R}$ con una funcionalidad n en acrilatos de al menos 2, según el siguiente esquema:



30 En el caso anterior, para una adición de =NH a un grupo de acrilato, hay n-1 grupos acrilato portados por dicho grupo "aminoacrilato" y, por lo tanto, n-1 grupos "aminoacrilatoacrilatos terminales".

35 Según una opción preferida, dicho compuesto de ácido carboxílico C) en dicho oligómero según la invención es un diácido insaturado según C21) o saturado según C22) que asocia, mediante dos enlaces iónicos de carboxilatos, dos moléculas de dicho oligómero precursor P, por salificación en forma de sal del carboxilato de amonio de una de dichas funciones amina terciaria entre dichos grupos aminoacrilato formados u opcionalmente entre dichas funciones amina terciaria de dicho compuesto de amina A), en cada una de dichas moléculas de dicho oligómero P o dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un monoácido según C1), etilénicamente insaturado según C11) que tiene una insaturación etilénica polimerizable y dicho monoácido según C11) salifica al menos dos de dichas funciones amina terciaria en forma de (sal o enlace iónico) de carboxilato de amonio.

40 Más particularmente, en el caso de un diácido según C21) o según C22), dicho oligómero según la invención puede esquematizarse mediante la siguiente fórmula general (3):



estando R' etilénicamente insaturado si dicho compuesto ácido C) es según C21) y estando R' saturado si dicho compuesto ácido C) es según C22).

45 Siendo "l" el número de sitios de carboxilato de amonio por molécula de oligómero precursor P y "m" el número de moléculas de diácido entre dos cadenas (moléculas) de precursor P, con $l = m$.

50 Más particularmente, en el oligómero según la presente invención, dicho oligómero precursor P comprende en su estructura segmentos de cadena hidrófilos que pueden ser hidrosolubles (solubles en agua) o hidrodispersables (dispersables en agua sin adición de tensioactivo), en particular seleccionados entre poliéteres o poliésteres, en particular poliésteres basados en oligoeterpolioles o polioles etoxilados, o entre poliuretanos basados en oligoeterpolioles o polioles etoxilados, en particular entre poliuretanos basados en oligoeterpolioles, en particular dichos segmentos que tienen una masa molecular media numérica Mn menor de 2000, preferiblemente menor de 1000. La Mn se calcula en particular a partir del índice OH, I_{OH} , del polioli o monool expresado en mg de KOH/g y de su funcionalidad f en hidroxilo. La Mn se calcula a partir de:

$M_n = f \cdot 56000 / I_{OH}$

La estructura hidrófila preferida para dicho oligómero precursor P son poliéteres u oligoéteres basados en polioxietileno de M_n como se indica anteriormente.

5 Según una primera opción más particular de dicho oligómero de la invención, dependiendo del compuesto de ácido carboxílico C) elegido, dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C11) un monoácido etilénicamente insaturado y seleccionado entre: ácido acrílico o metacrílico, ácido crotonico (ácido trans-2-butenoico) o acrilato de β -carboxietilo (β -CEA) o sus mezclas, preferiblemente ácido acrílico o metacrílico o β -CEA o sus mezclas y más preferiblemente ácido acrílico o metacrílico o sus mezclas.

10 Según otra opción más particular, dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C22) un ácido carboxílico saturado seleccionado entre: ácido succínico, ácido malónico, ácido málico, ácido glutárico (C_5 : portador de 5 átomos de carbono), ácido adípico (C_6), ácido pimélico (C_7) o diésterácidos de los diácidos mencionados anteriormente con un alcanodiol C_2 a C_4 o con di-, tri- o tetraetilenglicol o diácidos entre los dímeros y/o trímeros de ácidos grasos, en particular dímeros y/o trímeros de ácidos grasos hidrogenados (dímeros C_{36} y trímeros C_{54}) o sus mezclas, en particular por dos o tres y preferiblemente entre ácido succínico, ácido malónico, ácido málico, ácido glutárico (C_5) o diácidos entre los dímeros y/o trímeros de ácidos grasos, en particular dímeros y/o trímeros de ácidos grasos hidrogenados o sus mezclas.

20 Según una tercera opción más particular, dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C21) un ácido dicarboxílico insaturado seleccionado entre: ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico (ácido ciclohexenodioico) o diésteres ácidos de los diácidos citados anteriormente con un alcanodiol C_2 - C_4 o con un di-, tri- o tetraetilenglicol o dímeros y/o trímeros de ácidos grasos no hidrogenados (dímeros C_{36} y trímeros C_{54}) o sus mezclas, preferiblemente entre ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y sus mezclas.

La estructura de dicho oligómero de la invención y, en particular la insaturación etilénica y su posición, dependerán de la presencia o ausencia de tal insaturación en dicho oligómero precursor P y en función de la presencia o ausencia de tal insaturación etilénica en dicho compuesto de ácido carboxílico C) dependiendo de si está saturado o insaturado.

25 Dicho oligómero precursor P no porta ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal (sin acrilato), o bien porta al menos un grupo aminoacrilatoacrilato terminal (un acrilato) y:

a) en el caso en que dicho oligómero precursor P porte un grupo aminoacrilatoacrilato terminal:

a1) dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un monoácido etilénicamente insaturado según C11) o

30 a2) dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un diácido insaturado según C21) o un diácido saturado según C22), preferiblemente saturado según C22),

b) en el caso en que dicho oligómero precursor P no porte ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal, en este caso:

b1) dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un monoácido insaturado según C11) y dos moléculas de dicho monoácido según C11) están unidas a dicho oligómero precursor P por dos enlaces iónicos o

35 b2) dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un diácido insaturado según C21) o saturado según C22), preferiblemente saturado según C22) y está en presencia de un monoácido insaturado según C11) o

b3) dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un diácido insaturado según C21).

40 La funcionalidad del oligómero de la invención en las insaturaciones etilénicas también dependerá de la presencia o ausencia de insaturación etilénica en dicho oligómero precursor P y dicho ácido carboxílico C). Más particularmente, el oligómero según la invención puede tener una funcionalidad f en la insaturación etilénica como sigue:

a) $f = 1$ siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante (en forma de sal de carboxilato de amonio), pudiendo solo una de dichas funciones de amina terciaria ser un aminoacrilato formado en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), no portando dicho oligómero precursor P ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal (por molécula) o

45 b) $f = 2$:

- siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante de dos de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), no portando dicho oligómero precursor P ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal (por molécula) o

50

- 5 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C21) un diácido saturado salificante de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A) y con dos enlaces de carboxilatos de amonio que unen dicho diácido según C21) a dos moléculas de dicho oligómero precursor P, siendo dicho oligómero precursor P portador de un único grupo aminoacrilatoacrilato terminal (por molécula) o
- 10 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A) y siendo dicho oligómero precursor P el portador de un solo grupo aminoacrilatoacrilato terminal,
- c') f = 3:
- 15 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante de tres de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente dichas funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A) y no portando dicho oligómero precursor P ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal o
- 20 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante de dos funciones de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), en forma de carboxilato de amonio, portando dicho oligómero precursor P un único grupo aminoacrilatoacrilato terminal o
- 25 - siendo dicho compuesto ácido C) según C22) un diácido insaturado salificante de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), en cada una de dos moléculas de oligómero precursor P, siendo portador dicho oligómero precursor P de un único grupo aminoacrilatoacrilato terminal por molécula o
- 30 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) según C11) un monoácido insaturado salificante de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), siendo portador dicho oligómero precursor P de dos grupos aminoacrilatoacrilato terminales por molécula o
- 35 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) una mezcla de un diácido insaturado según C22) y un monoácido insaturado según C11), asociando dicho diácido según C22) por salificación dos moléculas de dicho oligómero precursor P que tiene cada una de dichas moléculas, pudiendo ser una de dichas funciones amina terciaria aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P, u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), salificada por dicho diácido según C22) y una segunda de dichas funciones amina terciaria salificada por dicho monoácido según C11), portando dicho oligómero (final)cuatro enlaces iónicos de carboxilato de amonio o
- 40 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un diácido saturado según C21) que asocia por salificación dos oligómeros precursores P, uno de los cuales porta una función aminoacrilatoacrilato terminal (por molécula) y la otra dos funciones aminoacrilatoacrilato terminales (por molécula)
- d') f = 4:
- 45 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un monoácido insaturado según C11) que salifica cuatro de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), no siendo portador dicho oligómero P de ningún grupo aminoacrilatoacrilato terminal por molécula o
- 50 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un diácido saturado según C21) y que asocia dos moléculas de dicho oligómero precursor P por salificación de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), respectivamente en cada una de las dos moléculas de dicho oligómero precursor P, y siendo portador dicho oligómero precursor P de 2 grupos aminoacrilatoacrilato terminales por molécula o
- 55 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un diácido saturado según C21) y que asocia dos moléculas de dicho oligómero precursor P por salificación de una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), respectivamente en cada una de las dos moléculas de dicho oligómero precursor P, y siendo portador un primer oligómero precursor P de 2 grupos aminoacrilatoacrilato terminales por molécula y siendo portador un segundo de solo un grupo

aminoacrilatoacrilato o

- 5 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un monoácido insaturado según C11) que salifica tres de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), siendo portador dicho oligómero precursor P de un solo grupo aminoacrilatoacrilato terminal por molécula) o
- siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un monoácido insaturado según C11) que salifica dos de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P y/u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), portando dicho oligómero precursor P dos grupos aminoacrilatoacrilato terminales por molécula o
- 10 - siendo dicho compuesto de ácido carboxílico C) un monoácido insaturado según C11) que salifica una de dichas funciones amina terciaria que pueden ser aminoacrilatos formados en dicho oligómero precursor P u opcionalmente funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina de partida A), portando dicho oligómero precursor P tres grupos aminoacrilatoacrilato terminales por molécula,

15 pudiendo ser, en el caso en el que se use un diácido según C21) o según C22) para asociar por salificación dos moléculas de dicho precursor oligomérico P, dichas moléculas de dicho precursor oligomérico P de estructura idéntica o diferente.

20 Según una opción particular, los componentes de dicho oligómero precursor P, es decir, el compuesto de amina A) y/o el compuesto de acrilato hidrófilo B), pueden ser mezclas respectivas de los compuestos A) y/o B). Asimismo, dicho oligómero precursor P puede ser una mezcla de oligómeros precursores P que son diferentes en estructura y funcionalidad y/o dicho compuesto de ácido carboxílico C) puede ser una mezcla de diferentes ácidos carboxílicos C) (de diferente estructura).

25 En particular, dicho compuesto de amina A) puede ser una mezcla de compuestos de amina A) como se define anteriormente y/o dicho compuesto de acrilato B) puede ser una mezcla de compuestos B) como se define anteriormente y/o dicho compuesto ácido C) puede ser una mezcla de compuestos C) como se define anteriormente. También, dicho compuesto ácido C) puede ser una mezcla, en particular una mezcla de monoácidos etilénicamente insaturados según C11) o una mezcla de diácidos etilénicamente insaturados según C21), o una mezcla de diácidos saturados según C22) o una mezcla de dichos ácidos según C11) y según C21) y eventualmente según C22).

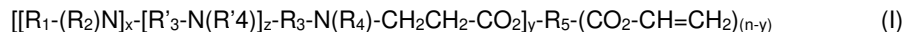
30 Más particularmente, dicho compuesto de amina A) puede ser una mezcla de compuestos de amina A), como se define anteriormente y en particular una mezcla de compuestos de amina según A1) o según A2), o una mezcla de compuestos de amina según A1) y según A2), siendo dichos compuestos según A1) o según A2) los definidos según la invención anteriormente. Asimismo, el compuesto de acrilato B) puede ser una mezcla de al menos un compuesto de acrilato monofuncional, que en particular puede ser una mezcla de compuestos de acrilato monofuncional, y de al menos un compuesto de acrilato multifuncional, que en particular puede ser una mezcla de compuestos de acrilato multifuncional de diferente naturaleza química y de idéntica o diferente funcionalidad o de idéntica naturaleza y de diferente funcionalidad.

35 En el caso de las mezclas, la funcionalidad a la que nos referimos corresponde a la funcionalidad media numérica f_{moy} que se calcula según la siguiente fórmula (4):

$$f_{moy} = \sum_i (n_i \cdot f_i) \quad (4)$$

con $\sum_i (n_i) = 1$ y siendo n_i la fracción numérica de las moléculas i con funcionalidad f_i .

40 Dicho oligómero precursor P se puede definir en particular según la siguiente fórmula general (I):



con:

45 R_1 y R_2 siendo alquilo C_1 a C_4 de una amina terciaria distinta de un aminoacrilato o siendo $R_1-N=$ y $R_2-N=$ un grupo que incluye un enlace aminoacrilato $R_6-O_2CCH_2CH_2N-$ y en este caso con R_1 o R_2 idénticos o diferentes y correspondientes a $R_6-O_2CCH_2CH_2$, siendo R_6 el residuo de un compuesto de monoacrilato, en particular de un monoacrilato de polieterdiol o de un monoacrilato de polietermonoalcohol.

R_3 : el residuo de dicho compuesto de amina A), si porta una función amina primaria y opcionalmente una función amina terciaria, significando $z = 0$ la ausencia de función amina secundaria en presencia de función amina primaria,

50 R'_3 : para $z = 0$ y $x = 1$, es un enlace sencillo entre R_3 y el grupo amina terciaria " $R_1-(R_2)N-$ ", portando dicho compuesto de amina A) una función amina primaria y una terciaria o

R'_3 : es un alquileo C_2 a C_6 para $z = 1$ y $x = 1$, portando dicho compuesto de amina A) una función amina primaria, una función amina secundaria y una función amina terciaria,

R₄: para z = 0, es un alquilo C₁ a C₄ cuando dicho compuesto de amina A) porta una función amina secundaria y, opcionalmente, una función amina terciaria,

de lo contrario cuando dicho compuesto de amina A) porta una función de amina primaria, en este caso

R₄: $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{]}_y\text{-R}_5\text{-(CO}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_{(n-y)}$ o

5 R₄: es al menos en parte $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{-R}'_5$ cuando hay presencia de acrilato monofuncional de radicales R'₅ además del acrilato multifuncional, pudiendo comprender R'₅ posiblemente un grupo hidroxilo libre,

R'₄: $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{]}_y\text{-R}_5\text{-(CO}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_{(n-y)}$ cuando z = 1 significa la presencia simultánea de una función de amina primaria con una secundaria,

10 R₅: residuo de dicho compuesto de acrilato multifuncional B seleccionado en particular entre residuos de poliéteres, poliésteres o entre residuos de poliuretanos basados en poliésteres y polieterpolioles,

x = 1 si la amina A) porta una función amina terciaria y 0 si no existe tal función amina terciaria,

15 z = 1 si hay presencia de una función amina secundaria al mismo tiempo que la función amina primaria en el compuesto de amina A) y z = 0 si no hay una función amina secundaria, n: funcionalidad inicial de dicho acrilato B) que va de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, y: número de grupos aminoacrilato creados por reacciones de adición de un NH de dicho compuesto de amina A) a un grupo acrilato de dicho acrilato B), yendo 'y' de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y n-y: de 0 a 3 y preferiblemente de 0 a 2, representa el número de grupos de acrilato residual en dicho oligómero P.

20 La elección de la amina A) puede condicionar la elección del acrilato B). Según una primera opción particular, dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A1) como se define según la invención anteriormente y dicho compuesto de acrilato B) comprende al menos un compuesto de acrilato multifuncional según B1) y al menos un compuesto de acrilato monofuncional según B2) y preferiblemente dicho compuesto de acrilato multifuncional según B1) es un éster multifuncional parcial o completo de al menos un polieterpoliol o al menos un poliol derivado de dicho poliéter con ácido acrílico y dicho compuesto de acrilato monofuncional según B2) es un monoéster de ácido acrílico con al menos un polieterdiol o monool o al menos un diol o monool derivado de dicho poliéter, siendo más particularmente dichos poliéteres polioxietilenos y teniendo una masa molecular media numérica M_n menor de 2000 y preferiblemente menor de 1000. La M_n se calcula como se expone anteriormente a partir del índice OH y la funcionalidad de dichos polieterpolioles o monooles.

25 Según una segunda opción particular, dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A2) como se define según la reivindicación anterior y preferiblemente dicho compuesto de acrilato B) es un compuesto de acrilato multifuncional según B1) seleccionado entre ésteres parciales o completos con ácido acrílico de un polieterpoliol o de un poliol derivado de dicho poliéter o entre acrilatos de uretano a partir de un polieterpoliol o entre acrilatos epoxídicos a partir de un glicidilpoliéter, siendo más particularmente dichos poliéteres polioxietilenos y teniendo una masa molecular media numérica M_n menor de 2000 y preferiblemente menor de 1000. La M_n se calcula como se expone anteriormente a partir del índice OH y la funcionalidad de dichos polieterpolioles o monooles.

30 Más particularmente, la funcionalidad de dichos polioles como base de dichos acrilatos multifuncionales según B1) puede variar de 2 a 6 y preferiblemente de 2 a 4. El número de unidades etoxi por función hidroxilo de dicho poliol para polioles etoxilados puede variar de 2 a 20 y preferiblemente de 3 a 20 y más preferiblemente de 5 a 20.

Los acrilatos de uretano según B1) a partir de polieterpolioles se pueden obtener por reacción de un polieterpoliol, en particular de un polioxietilpoliol con un precondensado de monoisocianato obtenido por reacción de un acrilato de hidroxialquilo tal como acrilato de hidroxietilo (HEA) con un diisocianato.

40 Los acrilatos epoxídicos según B1), a partir de glicidilpoliéteres multifuncionales (glicidiléteres de un polieterpoliol), en particular glicidiléteres de polioxietilpolioles, pueden obtenerse por reacción de dichos glicidiléteres de polieterpolioles (poliéteres epoxidados) con ácido acrílico.

45 Como ejemplos adecuados de polioles etoxilados para ésteres acrilatos multifuncionales según B1), se pueden citar trimetilolpropano etoxilado (3 OH), pentaeritritol etoxilado (4 OH), ditrimetilolpropano etoxilado (4 OH), dipentaeritritol etoxilado (6 OH), sorbitol etoxilado (3 OH), oligoésteres de polioles etoxilados, polioxietilpolioles, bisfenol A etoxilado (2 OH), isosorbida etoxilada (2 OH), triciclohexanodimetanol etoxilado (2 OH), neopentilglicol etoxilado (2 OH) y glicerol etoxilado (3 OH). Estos polioles etoxilados son perfectamente adecuados para obtener por acrilación completa o parcial (dependiendo del caso si la funcionalidad OH es de al menos 3) los ésteres de acrilato multifuncionales según B1). Más particularmente, el acrilato multifuncional según B1) puede ser un diacrilato de polietilenglicol con M_n variable que va de 150 a 600, diacrilato etoxilado de bisfenol A con un número de unidades etoxi que va de 4 a 15, como SR 349, SR 601, SR 602 de Sartomer o triacrilato de trimetilolpropano etoxilado con un número de unidades etoxi que va de 3 a 20 como SR 454, SR 499, SR 502, SR 9035 o SR 415 de Sartomer o triacrilato de glicerol etoxilado con 3 a 15 etoxi como SR 9046 de Sartomer o tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado con 3 a 15 etoxi tal como SR 494 de Sartomer.

Como el compuesto de amina A), se pueden distinguir las siguientes categorías para el compuesto de amina según A1), como se define anteriormente:

- 5 A11) monoaminas primarias, pudiendo ser adecuadas como ejemplos de monoaminas las siguientes aminas: N-alquilaminas tales como amilamina, 2-aminopentano, 3-aminopentano, 1,2-dimetilpropilamina, hexilamina, 1,3-dimetilbutilamina, n-heptilamina, n-octilamina, 2-aminooctano, 3,3,5-trimetilciclohexilamina, etilamina, isopropilamina, sec-butilamina, N-alquilaminas que llevan grupos hidroxilo tales como alaninol, N-alcoxiaminas tales como 3-etoxipropilamina, 3-(2-metoxietoxi)propilamina, 3-butoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxi)propilamina, 3-isopropoxipropilamina (IPOPA), 3-metoxipropilamina (MOPA), polietteraminas como Jeffamine® M600, M1000 comercializadas por Hunstman, aminas portadoras de funciones específicas tales como 1-(2-aminoetil)-2-imidazolidinona también llamada UDETA (urea-dietilentriamina en inglés "urea diethylene triamine"), compuestos de amida-amino (a partir de un diácido y una diamina primaria en exceso) o compuestos de aminoesteramidas (a partir de un éster ácido con diamina primaria en exceso),
- 10 A12) diaminas primarias-secundarias con ejemplos adecuados como N-alquilaminoalquilaminas tales como N-metil-1,3-diaminopropano, N-propil-1,3-propanodiamina, N-isopropil-1,3-propanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, triacetoadiamina, 1,2-diaminociclohexano (1,2-DACH), bis(4-aminociclohexil)metano (PACM) o N-alquilaminoalquilaminas portadoras de grupos hidroxilo, en particular hidroxialquilaminoalquilaminas, tales como 2-(3-aminopropilamino)etanol,
- 15 A13) diaminas primarias-primarias con ejemplos adecuados que pueden citarse: alquilendiaminas o cicloalquilendiaminas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (1,3-BAC), isoforondiamina (IPDA) o polieterdiaminas con 2 a 20 unidades de éter, en particular etoxi y/o propoxi, tales como las Jeffamine® comercializadas por Hunstman bajo los nombres comerciales D230, D400, ED600, ED900, EDR148, EDR 176 EDR 104 THF 100 THF 140 THF 230 RFD 270 o aminas grasas derivadas de dímeros de ácidos grasos C36 tales como las comercializadas por Croda bajo el nombre comercial Priamines®,
- 20 A14) diaminas primarias-terciarias con ejemplos adecuados que pueden citarse: N,N-dialquilaminoalquilaminas tales como dietilaminopropilamina (DEAPA), dimetilaminopropilamina (DMAPA), 3-(dibutilamino)propilamina, N,N-dimetiletilendiamina o 1-(3-aminopropil)-2-pirrolidina, 3-morfolinopropilamina, 1-(3-aminopropil)piperidina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, N,N-dialquilaminoalquilaminas portadoras de grupos hidroxilo, en particular dihidroxialquilaminoalquilaminas tales como N-(aminopropil)dietanolamina (APDEA),
- 25 A15) triaminas primarias-secundarias-terciarias con ejemplos adecuados que pueden citarse: N,N-dimetildipropilentriamina (DMAPAPA), N-aminoetilpiperazina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis(3-aminopropil)amina, metilbis(3-aminopropil)amina, N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano. Como el compuesto de amina A), se pueden distinguir las siguientes categorías para el compuesto de amina según A2), como se define anteriormente:
- 30 A21) monoaminas secundarias con ejemplos adecuados de N,N-dialquilaminas tales como di-sec-butilamina, diamilamina, isopropilbencilamina, dihexilamina, dietilamina, diisopropilamina, N-isopropilmetilamina, N-butilmetilamina, N-sec-butilmetilamina, N-isobutilmetilamina, N-terc-butilmetilamina, N-metilpentilamina, N-hexilmetilamina, N-metilciclohexilamina, N-heptiletilamina, N-octilmetilamina, N-etilmetilamina, N-etilpropilamina, N-etilisopropilamina, N-butiletilamina, N-sec-butiletilamina, N-etilciclohexilamina, N-etilbencilamina, N,N-dialquilaminas portadoras de grupos hidroxilo tales como 2-(etilamino)etanol, 2-(isopropilamino)etanol, 2-butilaminoetanol, 2-bencilaminoetanol, 2-octilaminoetanol, 2-sec-butilaminoetanol,
- 35 A22) diaminas secundarias-secundarias con ejemplos adecuados para citar: N,N'-dialquilalquildiaminas tales como N,N'-dimetiletilendiamina o N,N'-dialquilocicloalquilendiaminas o bis(N,N'-dialquilocicloalquilen)alquilen tales como diaminas secundarias cicloalifáticas bajo el nombre comercial JEFFLINK® 136 y 754 comercializadas por Hunstman,
- 40 A23) diaminas secundarias-terciarias con ejemplos adecuados para citar N,N,N'-trimetil-1,3-propanodiamina o los aductos de aminoepoxiamina.
- 45

Se prefieren como compuestos de amina A) los compuestos de amina según A1) y más particularmente los compuestos de amina: diaminas según A12) primaria-secundaria, según A13) primaria-primaria, según A14) primaria-terciaria o triaminas según A15) primaria-secundaria-terciaria e incluso más particularmente diaminas según A13) o según A14) y triaminas según A15). Según una opción más particular, dicho compuesto de amina A) es según A1) y se elige según A14).

50

En cuanto a la funcionalidad de dicho oligómero, preferiblemente porta como insaturación etilénica grupos acrilato con una funcionalidad de grupos acrilato, incluido acrilato de amonio si se usa ácido acrílico como compuesto de ácido carboxílico C), que va de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3. Más particularmente, dicho oligómero según la invención porta al menos 2 grupos acrilato por oligómero y, por lo tanto, es más particularmente reticulable, lo que significa solo sin la necesidad de un agente de reticulación.

55

Con respecto a la tasa de sitios de amina terciaria, incluidos los aminoacrilatos formados por la adición de dicho compuesto de amina A) a dicho acrilato B), que se convierten en sal de carboxilato de amonio, puede representarse por la tasa de funciones amina terciaria así salificadas. Preferiblemente, el oligómero según la invención tiene una tasa de funciones amina terciaria salificada que va de 0,1 a 25, preferiblemente de 0,5 a 15 mEq por g de dicho oligómero. Preferiblemente, dicho oligómero tiene una masa molecular media numérica M_n calculada por el balance de materia menor de 5000, preferiblemente menor de 3000.

La invención también cubre el oligómero precursor P, precursor del oligómero tal como se define según la invención anteriormente, en particular que comprende o es un oligómero según la fórmula (I) tal como se define anteriormente.

Un segundo objeto de la invención se refiere a una solución de oligómero en un diluyente reactivo, que comprende el oligómero como se define anteriormente según la invención y al menos un diluyente reactivo D) seleccionado entre mono(met)acrilatos y/o (met)acrilatos multifuncionales, preferiblemente siendo D) un (met)acrilato de un polietermonool o polieterpoliol o de un derivado de polietermonool o polieterpoliol, de masa molecular media numérica M_n menor o igual a 600. Esta masa M_n se calcula a partir del I_{OH} y la funcionalidad de dicho monool o poliol y su funcionalidad como se expone anteriormente.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dicho oligómero tal como se define anteriormente según la invención, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

i) Preparación de dicho oligómero precursor P mediante la adición de al menos un compuesto de amina A), según A1) y/o según A2) como se define anteriormente para A) según la invención, a

B) un compuesto de acrilato entre:

- B1) al menos un acrilato multifuncional que tiene una funcionalidad, en particular una funcionalidad media numérica si es mezcla, que va de 2 a 6 y preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3, incluso más preferiblemente de 2 cuando dicho compuesto de amina A) es un compuesto según A2) tal como se define anteriormente para el compuesto de amina A) o

- una mezcla de al menos un acrilato multifuncional según B1) como se define anteriormente y al menos un acrilato monofuncional según B2), cuando dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A1), tal como se define anteriormente para el compuesto de amina A), esto para bloquear por el aminoacrilato formado uno de los dos grupos -NH de dicha función amina primaria de dicho compuesto de amina según A1),

con las siguientes relaciones molares entre grupos:

(acrilato)/(-NH) > 1 de modo que al menos un grupo acrilato residual sea portado por el producto de adición i) correspondiente a dicho oligómero precursor P, y en el caso en que dicho compuesto de amina A) sea según A1), dicho acrilato B) es una mezcla de acrilato multifuncional según B1) y acrilato monofuncional según B2) con una relación molar $B2/A1 = 1/1$,

ii) salificación de dicho oligómero precursor P que es el producto de la etapa de adición i), en forma de la sal de carboxilato de amonio con dicho compuesto de ácido carboxílico C), tal como se define anteriormente según la invención, preferiblemente con una relación molar entre grupos carboxi y funciones amina terciaria (=N-), incluidas aminas terciarias entre grupos aminoacrilato, (carboxi)/(amina terciaria) que va de 0,10 a 1,00, preferiblemente de 0,5 a 1,00 y más preferiblemente de 0,5 a 0,99. También es parte de la invención un oligómero polimerizable, en particular reticulable, tal como se obtiene mediante el procedimiento tal como se define anteriormente según la invención.

Otro objeto de la invención según las reivindicaciones 21 y 22 se refiere a una composición polimerizable, en particular reticulable, que comprende como aglutinante al menos un oligómero tal como se define anteriormente según la invención u obtenido mediante un procedimiento tal como se define anteriormente según la invención o una solución tal como se define anteriormente según la presente invención.

Más particularmente, dicha composición es polimerizable, en particular reticulable, mediante:

- vía de radiación, en particular UV, LED, láser, haz de electrones, preferiblemente UV,
- vía térmica o de peróxido o hidroperóxido en presencia de un acelerante,
- vía dual que combina al menos dos de las vías anteriormente citadas, y preferiblemente
- por vía de radiación, más preferiblemente por vía UV.

Aún más particularmente, se trata de una composición polimerizable, en particular reticulable, para material con una función provisional, preferiblemente entre recubrimiento, en particular tinta, barniz, adhesivo o entre hidrogel o material de soporte para impresión 3D capa a capa, más preferiblemente material de recubrimiento o soporte para objeto de

impresión 3D capa a capa e incluso más preferiblemente para material de soporte para objeto de impresión 3D capa a capa.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de un oligómero tal como se define anteriormente según la invención o de una solución de oligómero tal como se define según la invención o al uso del oligómero obtenido por un procedimiento tal como se define según la invención, como aglutinante polimerizable y en particular reticulable, opcionalmente hidrosoluble, en composiciones polimerizables y en particular reticulables, preferiblemente bajo radiación. Dicho uso se aplica en particular a un material con una función provisional, eliminable lavando solo con agua o con agua salada o con otra solución acuosa, preferiblemente con un $\text{pH} > 7$, más preferiblemente > 8 , en particular a materiales que tienen una función provisional entre recubrimientos, hidrogeles o un material de soporte para impresión de objetos 3D capa a capa, más particularmente recubrimientos o material de soporte para objetos de impresión 3D capa a capa.

Aún más particularmente, dicho uso se aplica específicamente a la impresión de objetos 3D por polimerización, en particular reticulación, bajo radiación capa a capa, de una composición que comprende dicho oligómero o dicha solución de oligómero como material con una función de soporte provisional o de consolidación o moldeo de dicho objeto 3D final, obtenido después de la eliminación de dicho material con función provisional mediante lavado con agua o con una solución salina o con otra solución acuosa.

Otra posibilidad de uso se refiere a hidrogeles obtenidos a partir de la reticulación de una composición reticulable que comprende dicho oligómero o dicha solución de oligómero seguida de hinchamiento con agua o una solución acuosa adecuada. Tal uso puede referirse en particular al transporte de principios activos farmacéuticos o fitosanitarios o para el tratamiento de madera usando dichos hidrogeles como vehículo o vector de dicho principio activo farmacéutico, fitosanitario o para el tratamiento de madera.

Finalmente, también forma parte de la presente invención un material polimérico, en particular reticulado, que es el resultado del uso como aglutinante polimerizable, en particular reticulable, de al menos un oligómero según la invención tal como se define anteriormente o de un oligómero obtenido mediante el procedimiento de la invención tal como se define anteriormente o de una solución de oligómero según la invención tal como se define anteriormente o de la polimerización, en particular de la reticulación, de una composición polimerizable, en particular reticulable según la invención, tal como se define anteriormente.

Más particularmente, dicho material es un material con una función provisional, eliminable con agua, una solución salina u otra solución acuosa adecuada para esta eliminación, por ejemplo ajustando el $\text{pH} > 7$, en particular $\text{pH} > 8$, preferiblemente entre los recubrimientos, hidrogeles o un material de soporte o consolidación o moldeo de un objeto impreso en 3D capa a capa bajo radiación, y más preferiblemente un material de soporte o consolidación o moldeo provisional de un objeto impreso en 3D capa a capa bajo radiación.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y su rendimiento y no limitan su alcance de ninguna manera.

35 EJEMPLOS

1) Preparación y formulación de oligómeros según la invención

Ejemplo 1

Se introducen 108,54 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw 102,18 g/mol) y 0,14 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 356,93 g de monoacrilato de polietilenglicol (Bisomer PEA6 de Geo Specialty Chemicals, Mw de 336 g/mol) a temperatura ambiente durante una hora a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 20 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 60 °C. Después de cuatro horas a 60°C, se añaden a la mezcla 464,22 g de diacrilato de butanodioldiglicidiléter (BDDGEDA, CN132 de Sartomer, Mw de 256,8 g/mol) en treinta minutos a un caudal constante. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se mantiene a 60 °C durante tres horas, luego se añaden 70,17 g de ácido glutárico (Aldrich, 132,11 g/mol) a la mezcla. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción adicional de una hora a 60 °C antes de recuperar el producto final.

Ejemplo 2

Se introducen 125,68 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw 102,18 g/mol) y 0,93 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 413,27 g de monoacrilato de polietilenglicol (Bisomer PEA6 de Geo Specialty Chemicals, Mw de 336 g/mol) a temperatura ambiente durante una hora a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 20 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 60 °C. Después de cuatro horas a 60 °C, se añaden 371,45 g de diacrilato de polietilenglicol (SR259 de Sartomer, Mw de 302 g/mol) a la mezcla en treinta minutos a un caudal constante. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se mantiene a 60 °C durante tres horas, luego se añaden 88,68 g de ácido acrílico (Arkema, Mw 72,1 g/mol).

Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción adicional de una hora a 60 °C antes de recuperar el producto final.

Ejemplo 3

5 Se introducen 131,16 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw 102,18 g/mol) y 1,01 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 775,29 g de diacrilato de polietilenglicol (SR 259 de Sartomer, Mw de 302 g/mol) a temperatura ambiente durante una hora a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 20 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 60 °C. Después de cuatro horas a 60°C, se añaden 92.55 g de ácido acrílico (Arkema, Mw de 72,1 g/mol) durante treinta minutos a una velocidad de flujo constante. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción de una hora a 60 °C antes de recuperar el producto final.

Ejemplo 4

15 Se introducen 80,89 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw de 102,18 g/mol) y 0,831 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 554,13 g de monoacrilato de polietilenglicol (Bisomer PEA6 de Geo Specialty Chemicals, Mw de 336 g/mol) a temperatura ambiente durante una hora a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 20 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 60 °C. Después de cuatro horas a 60 °C, se añaden 114,15 g de ácido acrílico (Arkema, Mw de 72,1 g/mol) a la mezcla en treinta minutos a un caudal constante. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción de una hora a 60 °C. Luego se añaden 250 g de diacrilato de polietilenglicol (SR 344 de Sartomer) como monómero de dilución o diluyente reactivo. Se observa un tiempo de homogeneización adicional de treinta minutos a 60 °C antes de recuperar el producto final.

2) Ejemplos comparativos

Como referencia de comparación, se usan composiciones reticulables representativas del estado de la técnica que comprenden, además de los componentes reactivos sin aminoacrilatos, componentes no reactivos hidrosolubles tales como polietilenglicol 600 (PEG 600).

Ejemplo 5

25 Se introducen 626 g de polietilenglicol de masa 600, 368 g de diacrilato de polietilenglicol de masa 600 (SR 610 de Sartomer) y 6 g de triacrilato de propoxiglicerol (SR 9020 de Sartomer) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, la mezcla se lleva a 60 °C. Se observa un tiempo de mezcla de treinta minutos a 60 °C.

Ejemplo 6

30 Se introducen 337 g de polietilenglicol de masa 600, 342 g de diacrilato de polietilenglicol de masa 600 (SR 610 de Sartomer), 315 g de monoacrilato de polietilenglicol (Bisomer PEA6 de Geo Specialty Chemicals, Mw de 336 g/mol) y 6 g de triacrilato de propoxiglicerol en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, la mezcla se lleva a 60 °C. Se observa un tiempo de mezcla de treinta minutos a 60 °C.

3) Características de las composiciones antes de la reticulación

35 Tabla 1

Características	Unidad	Composiciones según la invención (productos tales como se describen en los ejemplos 1 a 4)				Composiciones comparativas	
		1	2	3	4	5	6
Viscosidad Brookfield a 25 °C	mPa.s	40000	2091	1636	11360	150-200	150-200
Viscosidad Brookfield a 90 °C	mPa.s	1020	52	43	38	10-15	10-15

4) Evaluación de las propiedades de las composiciones reticuladas y del rendimiento de hidrofragmentación en una solución acuosa

40 Para las pruebas de compresión e hidrofragmentación, los productos tales como se describen según la invención (Ejemplos 3 y 4) y las composiciones comparativas (Ejemplos 5 y 6) se formulan con una tasa global de fotoiniciador del 5 % en peso compuesto de 4 % de Irgacur® 1173 (BASF) y 1 % en peso de Lucirin® TPO-L (BASF) para 95 % en peso de composición ensayada en la Tabla 1. La reticulación se realiza bajo una lámpara UV de 120 vatios/cm.

Prueba de compresión (según la norma NF EN ISO 604)

45 Tipo de piezas de prueba: Cilíndricas (diámetro: 13,3 mm, altura 26,5 mm) obtenidas mediante reticulación bajo lámpara UV de 120 vatios/cm de una composición contenida en un molde cilíndrico de vidrio de sacrificio que tiene las dimensiones (diámetro)

ES 2 796 574 T3

correspondientes a las de la pieza de prueba (longitud ajustada por corte del objeto reticulado).

Máquina de ensayo: INSTRON 1185 ReNew, celda de 10 kN

Velocidad del ensayo: 1,3 mm/min.

5 Las piezas de prueba se probaron a 23 °C.

Los resultados se presentan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Característica	Unidad	Composición según la invención		Composición comparativa	
		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Módulo de Young	MPa	7,437	3,548	0,695	2,489

Prueba de hidrofragmentación

La prueba de hidrofragmentación se define de la siguiente manera:

10 Se sumerge un objeto reticulado en masa en forma de un cilindro de 15 g y 15 cm³ (2 cm de alto, 1,5 cm de radio) durante dos horas en un baño que contiene 400 ml de una solución acuosa de bicarbonato de sodio (pH > 7) a 60 °C, con agitación magnética (barra magnética). Después de dos horas de tratamiento, la mezcla se filtra y los sólidos residuales se secan.

Luego se miden y evalúan dos criterios:

- 15 1) El peso del cilindro antes de la prueba, y después de la filtración y el secado, indica la parte del objeto pasada a solución, "hidrosoluble" o "hidrodispersable"
- 2) La apariencia del cilindro después de la prueba: se asigna una puntuación de 0 a 5; indica el grado de "hidrofragmentabilidad" del material.
- a. 0: el cilindro original permaneció intacto
- 20 b. 5: el cilindro está completamente fragmentado, los residuos sólidos se presentan en forma de un polvo homogéneo después de la filtración y el secado.

Los objetos cilíndricos preparados para la prueba se obtienen de un molde de teflón. Son necesarios 20 pasadas bajo una lámpara UV de 120 vatios/cm para obtener el objeto reticulado. Los resultados se presentan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

	Unidad	Composición según la invención		Composición comparativa	
		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Masa del objeto antes de la prueba	g	15,6	15,0	14,8	14,7
Fracción sólida "residual" filtrada en papel de filtro	g	7,8*	5,25**	14,69***	12,5***
Fracción que pasa a la fase acuosa y a través del papel de filtro estándar	%	50	65	1	15
Grado de "hidrofragmentabilidad"		4-5	5	0	2

25 *: partículas de tamaño homogéneo con un tamaño máximo menor de 7 mm

** : partículas de tamaño homogéneo con un tamaño máximo menor de 5 mm

*** : partículas de tamaño muy variable (muy heterogéneo) de tamaño máximo mayoritario y mayor de 20 mm

Ejemplos adicionales de oligómerosEjemplo 7

5 Se introducen 808,66 g de monoacrilato de metoxipolietilenglicol (SR 551 de Sartomer, Mw 404 g/mol), 0,983 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y 0,983 g de metileterhidroquinona (EMHQ) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo con aire, se añaden 78,80 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw 102,18 g/mol) a temperatura ambiente durante treinta minutos a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 10 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 50 °C. Después de cuatro horas a 50 °C, se añaden 10 110,08 g de ácido acrílico (Arkema, Mw de 72,1 g/mol) a la mezcla a un caudal constante durante treinta minutos. La reacción es fuertemente exotérmica, el caudal de la adición se ajusta para que no exceda la temperatura de 55 °C en el medio. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción de dos horas a 50 °C. Después de dos horas a 50 °C, se añaden 0,494 g de fenotiazina a la mezcla.

Ejemplo 8

15 Se introducen 791,77 g de monoacrilato de metoxipolietilenglicol (SR 551 de Sartomer, Mw de 404 g/mol), 0,964 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y 0,964 g de metileterhidroquinona (EMHQ) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 98,19 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de Huntstman, Mw 102,18 g/mol) a temperatura ambiente durante treinta minutos a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 10 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 50 °C. Después de cuatro horas a 50 °C, se añaden 20 107,63 g de ácido acrílico (Arkema, Mw 72,1 g/mol) a un caudal constante durante treinta minutos. La reacción es fuertemente exotérmica, el caudal de la adición se ajusta para que no exceda la temperatura de 55 °C en el medio. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción de dos horas a 50 °C. Después de dos horas a 50 °C, se añaden 0,482 g de fenotiazina a la mezcla.

Ejemplo 9

25 Se introducen 388,40 g de acrilato de terc-butilciclohexanol (SR 217 de Sartomer, Mw de 210 g/mol), 0,98 g de metileterhidroquinona (EMHQ) y 0,98 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) en un reactor de 1 l. Con agitación y burbujeo de aire, se añaden 147,67 g de dimetilaminopropilaminopropilamina (DMAPAPA de Aldrich, Mw de 159,27 g/mol) a temperatura ambiente durante una hora a un caudal constante. Se observa una exotermia de aproximadamente 10 °C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla se lleva a 50 °C. Después de cuatro horas a 50 °C, se añaden 280 g de diacrilato de polietilenglicol (SR 259 de Sartomer, Mw de 302 g/mol) durante una hora a un caudal constante. Después de dos horas a 50 °C, se añaden 180,48 g de ácido acrílico (Arkema, Mw de 72,1 g/mol) a la mezcla en treinta minutos a un caudal constante. El caudal de introducción se ajusta para que no supere una temperatura de 55 °C en el medio. Al final de la adición, se observa un tiempo de reacción de dos horas a 50 °C. Después de dos horas a 50 °C, se añaden 0,49 g de fenotiazina a la mezcla.

Tabla 4: Características de los productos de los ejemplos 7 a 9

Características	Unidad	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Viscosidad Brookfield a 25 °C	mPa.s	353	147	35600
Viscosidad Brookfield a 85 °C	mPa.s	19,0	15,8	836
Módulo de Young	MPa.s	1,0*	0,7*	3,5

35 * Medidas realizadas con: 20 % de SR 344 (diacrilato de polietilenglicol 400 de Sartomer)

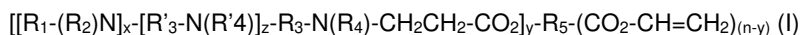
REIVINDICACIONES

1. Oligómero polimerizable, caracterizado por que es portador de al menos una insaturación etilénica y al menos un enlace iónico de carboxilato de amonio y porque comprende en su estructura o en su composición:
 - 5 P) al menos un oligómero precursor portador de al menos una función amina terciaria en forma de un grupo aminoacrilato, resultante de la adición de A) al menos un compuesto de amina según A1) portador de menos una función amina primaria (-NH₂) y/o secundaria (-NH) y opcionalmente al menos una función amina terciaria y/o según A2) portador de al menos una función amina secundaria (-NH) y opcionalmente al menos una función amina terciaria a B) al menos un compuesto de acrilato hidrófilo con la formación así de dicho al menos un grupo aminoacrilato y
 - 10 C) al menos un compuesto de ácido carboxílico unido a dicho oligómero precursor P por al menos un enlace iónico de carboxilato de amonio con al menos uno de dichos grupos aminoacrilato y opcionalmente al menos una de dichas funciones amina terciaria de dicho compuesto de amina A).
2. Oligómero según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho compuesto de amina A) se selecciona entre:
 - 15 A1) un compuesto de amina portador de al menos una función amina primaria y opcionalmente al menos una función amina terciaria y/o al menos una función amina secundaria y/o
 - A2) un compuesto de amina portador de al menos una función amina secundaria y opcionalmente al menos una función amina terciaria,

y porque dicho compuesto de acrilato B) es al menos un compuesto de acrilato multifuncional según B1) y/o monofuncional según B2) y, en particular siendo o comprendiendo A) un compuesto de amina según A1), dicho compuesto de acrilato B) es una mezcla de al menos un acrilato multifuncional según B1) y al menos un acrilato monofuncional según B2).
3. Oligómero según la reivindicación 2, caracterizado por que dicho compuesto de acrilato hidrófilo B) es una mezcla de compuesto de acrilato multifuncional según B1) y de compuesto de acrilato monofuncional según B2).
4. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho grupo aminoacrilato puede portar al menos una insaturación etilénica o ninguna insaturación etilénica y, en este último caso, dicho compuesto ácido C) está etilénicamente insaturado.
5. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho compuesto ácido C) es un monoácido según C1) que está etilénicamente insaturado según C11) y dicho oligómero porta al menos dos enlaces iónicos de carboxilato de amonio.
- 30 6. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que:
 - cuando dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C1) un monoácido, en este caso:
 - 35 C1) es un monoácido etilénicamente insaturado según C11) y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos dicho monoácido según C11) por enlace de carboxilato de amonio con al menos una de dichas funciones amina terciaria entre dichos grupos aminoacrilato u opcionalmente entre las funciones amina terciaria portadas por dicho compuesto de amina A) y eventualmente al menos otra insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de grupo aminoacrilatoacrilato terminal de dicho oligómero precursor P o
 - 40 C1) es un monoácido saturado según C12) y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de un grupo aminoacrilatoacrilato terminal de dicho oligómero precursor P, y cuando dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C2) un ácido policarboxílico y en este caso:
 - 45 C2) es un poliácido etilénicamente insaturado según C21), y al menos una insaturación etilénica de dicho oligómero es portada por al menos dicho poliácido según C21) y, eventualmente, además, al menos una insaturación etilénica es portada por al menos un grupo aminoacrilato en forma de grupos aminoacrilatoacrilato terminales de dicho oligómero precursor P o
 - C2) es un poliácido saturado según C22) y dicho oligómero precursor P porta al menos un grupo aminoacrilatoacrilato terminal y dicho oligómero resultante porta al menos dos insaturaciones etilénicas de acrilato.
- 50 7. Oligómero según la reivindicación 6, caracterizado por que dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un diácido insaturado según C21) o saturado según C22) que asocia, mediante dos enlaces iónicos de carboxilato, dos moléculas de dicho oligómero precursor P, por salificación en forma de sal de carboxilato de amonio de una de dichas funciones amina terciaria entre dichos grupos aminoacrilato formados u opcionalmente entre dichas funciones amina terciaria de dicho compuesto de amina A), en cada una de dichas moléculas de dicho oligómero

P, o porque dicho compuesto de ácido carboxílico C) es un monoácido según C1), etilénicamente insaturado según C11) que tiene una insaturación etilénica polimerizable y porque dicho monoácido según C11) salifica al menos dos de dichas funciones amina terciaria en forma de carboxilato de amonio.

- 5 8. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho oligómero precursor P comprende en su estructura segmentos de cadena hidrófila, seleccionados entre poliéteres o entre poliésteres, o entre poliuretanos basados en oligoeterpolioles o polioles etoxilados, teniendo dichos segmentos una masa molecular media numérica Mn menor de 2000.
- 10 9. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C11) un monoácido etilénicamente insaturado y seleccionado entre: ácido acrílico o metacrílico, ácido crotonico (ácido trans-2-butenoico) o acrilato de β-carboxietilo (β-CEA) o sus mezclas.
- 15 10. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C22) un ácido carboxílico saturado seleccionado entre: ácido succínico, ácido malónico, ácido málico, ácido glutárico (C₅: portador de 5 átomos de carbono), ácido adípico (C₆), ácido pimélico (C₇) o diesterácidos de los diácidos anteriormente citados con un alcanodiol C₂ a C₄ o con un di-, tri- o tetraetilenglicol o diácidos entre los dímeros y/o trímeros de ácidos grasos, o sus mezclas de dos o de tres.
- 20 11. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho compuesto de ácido carboxílico C) es según C21) un ácido dicarboxílico insaturado seleccionado entre: ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico (ácido ciclohexenodioico) o diésteres ácidos de los diácidos citados anteriormente con un alcanodiol C₂ a C₄ o con un di-, tri- o tetraetilenglicol o los dímeros y/o trímeros de ácidos grasos no hidrogenados con dímeros C₃₆ y trímeros C₅₄ o sus mezclas.
- 25 12. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho compuesto de amina A) es una mezcla de compuestos de amina A) tales como se definen en la reivindicación 1 o 2 y/o dicho compuesto de acrilato B) es un mezcla de compuestos B) tales como se definen según una de las reivindicaciones 1 a 4 y/o porque dicho compuesto ácido C) es una mezcla de compuestos C) tales como se definen según una de las reivindicaciones 1, 4 a 7 y 9 a 11.
- 30 13. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicho oligómero precursor P se define según la siguiente fórmula general (I):



con

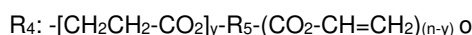
30 R₁ y R₂ siendo alquilo C₁ a C₄ de una amina terciaria distinta de un aminoacrilato o siendo R₁-N= y R₂-N= un grupo que incluye un enlace aminoacrilato R₆-O₂CCH₂CH₂N- y en este caso con R₁ o R₂ idénticos o diferentes y correspondientes a R₆-O₂CCH₂CH₂-, siendo R₆ el residuo de un compuesto de monoacrilato, de un monoacrilato de polieterdiol o de un monoacrilato de polietermonoalcohol,

35 R₃: el residuo de dicho compuesto de amina A), si porta una función amina primaria y opcionalmente una función amina terciaria, significando z= 0 la ausencia de función amina secundaria en presencia de función amina primaria,

R'₃: para z= 0 y x= 1, es un enlace sencillo entre R₃ y el grupo amina terciaria "R₁-(R₂)N-", portando dicho compuesto de amina A una función amina primaria y una terciaria o

40 R'₃: es un alquilenos C₂ a C₆ para z= 1 y x= 1, portando dicho compuesto de amina A) una función amina primaria, una función amina secundaria y una función amina terciaria,

R₄: para z= 0 es un alquilo C₁ a C₄ cuando dicho compuesto de amina A) porta una función amina secundaria y, opcionalmente, una función amina terciaria, de lo contrario cuando dicho compuesto de amina A) porta una función amina primaria, en este caso



45 R₄: es al menos en parte -CH₂CH₂-CO₂-R'₅ cuando hay presencia de acrilato monofuncional de radicales R'₅ además del acrilato multifuncional, pudiendo comprender R'₅ posiblemente un grupo hidroxil libre,

R'₄: -[CH₂CH₂-CO₂]_y-R₅-(CO₂-CH=CH₂)_(n-y) cuando z= 1 significa la presencia simultánea de una función amina primaria con una secundaria,

50 R₅: residuo de dicho compuesto de acrilato multifuncional B), seleccionado entre residuos de poliéteres, poliésteres o entre residuos de poliuretanos basados en poliésteres y polieterpolioles,

x= 1 si la amina A) porta una función amina terciaria y x= 0 si no existe tal función amina terciaria,

$z = 1$ si hay presencia de función amina secundaria al mismo tiempo que la función amina primaria en el compuesto de amina A) y $z = 0$ si hay ausencia de función amina secundaria,

n : funcionalidad inicial de dicho acrilato B) que va de 1 a 6

5 y : número de grupos aminoacrilato creados por reacciones de adición de un N-H de dicho compuesto de amina A) a un grupo acrilato de dicho acrilato B), yendo 'y' de 1 a 6, y

ny : de 0 a 3 representa el número de grupos acrilato residuales en dicho oligómero P.

10 14. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A1) tal como se define según la reivindicación 1 o 2 y porque dicho compuesto de acrilato B) comprende al menos un compuesto de acrilato multifuncional según B1) y al menos un compuesto de acrilato monofuncional según B2).

15 15. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A2) tal como se define según la reivindicación 1 o 2 y dicho compuesto de acrilato B) es un compuesto de acrilato multifuncional según B1) seleccionados entre ésteres parciales o completos con ácido acrílico de un polieterpoliol o de un poliol derivado de dicho poliéter o entre acrilatos de uretano a partir de un polieterpoliol o entre acrilatos epoxídicos a partir de un glicidilpoliéter.

16. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que dicho oligómero porta como insaturación etilénica grupos acrilato con una funcionalidad en grupos acrilato, incluido acrilato de amonio si se usa ácido acrílico como compuesto de ácido carboxílico C), que va de 1 a 6.

20 17. Oligómero según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que tiene una tasa de función amina terciaria salificada que va de 0,1 a 25 mEq por g de dicho oligómero.

18. Oligómero precursor del oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende o es un oligómero según la fórmula (I) tal como se define según la reivindicación 13.

25 19. Solución de oligómero en un diluyente reactivo, caracterizado por que comprende el oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 18 y al menos un diluyente reactivo D) seleccionado entre mono(met)acrilatos y/o (met)acrilatos multifuncionales.

20. Procedimiento para la preparación de un oligómero tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que comprende las siguientes etapas sucesivas:

30 i) preparación de dicho oligómero precursor P mediante la adición de al menos un compuesto de amina A), según A1) y/o según A2) tal como se define según la reivindicación 1 o 2, a B) un compuesto de acrilato entre:

- B1) al menos un acrilato multifuncional que tiene una funcionalidad que va de 2 a 6 cuando dicho compuesto de amina A) es un compuesto según A2) tal como se define según la reivindicación 1 o 2 o

35 - una mezcla de al menos un acrilato multifuncional según B1) como se define anteriormente y al menos un acrilato monofuncional según B2), cuando dicho compuesto de amina A) es un compuesto de amina según A1), tal como se define según la reivindicación 1 o 2, esto para bloquear por el aminoacrilato formado uno de los dos grupos -NH de dicha función amina primaria de dicho compuesto de amina según A1),

con las siguientes relaciones molares entre grupos:

40 (acrilato)/(-NH) > 1 de modo que al menos un grupo de acrilato residual sea portado por el producto de adición i), que es dicho oligómero precursor P

y en el caso en que dicho compuesto de amina A) sea según A1) y dicho acrilato B) sea una mezcla de acrilato multifuncional según B1) y acrilato monofuncional según B2) con una relación molar $B2/A1 = 1/1$

45 ii) salificación de dicho oligómero precursor P que es el producto de la etapa de adición i), en forma de la sal de carboxilato de amonio con dicho compuesto de ácido carboxílico C), tal como se define según una de las reivindicaciones 1, 4 a 7 y 9 a 11, con una relación molar entre los grupos carboxi y las funciones amina terciaria (=N-), incluidas las aminas terciarias entre los grupos aminoacrilato, (carboxi)/(amina terciaria) que va de 0,10 a 1,00.

50 21. Composición polimerizable, caracterizada porque comprende como aglutinante al menos un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 18 u obtenido mediante un procedimiento tal como se define según la reivindicación 20 o una solución tal como se define según la reivindicación 19.

22. Composición según la reivindicación 21, caracterizada porque puede ser polimerizable por:
- vía de radiación entre UV, LED, láser, haz de electrones,
 - vía térmica o de peróxido o hidroperóxido en presencia de un acelerante,
 - vía dual que combina al menos dos de las vías anteriores.
- 5 23. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 21 o 22, caracterizado por que se trata del uso para material con función provisional entre revestimiento, o entre hidrogel o para material de soporte para objeto de impresión 3D capa a capa.
- 10 24. Uso de un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 18 o de una solución tal como se define según la reivindicación 19 o del oligómero obtenido mediante un procedimiento tal como se define según la reivindicación 20, como aglutinante polimerizable, opcionalmente hidrosoluble, en composiciones polimerizables.
25. Uso según la reivindicación 24, caracterizado por que se aplica a un material con una función provisional, eliminable lavando con agua sola o con agua salada o con otra solución acuosa que tenga un pH > 7, elegido entre recubrimientos, hidrogeles o un material de soporte para objetos de impresión 3D capa a capa.
- 15 26. Uso según la reivindicación 24 o 25, caracterizado por que se aplica a la impresión de objetos 3D por polimerización que es una reticulación bajo radiación capa a capa de una composición que comprende dicho oligómero o dicha solución de oligómero como material con función provisional de soporte o consolidación o moldeado de dicho objeto 3D final, obtenido después de la eliminación de dicho material con una función provisional mediante lavado con agua o con una solución salina o con otra solución acuosa.
- 20 27. Material polimérico, caracterizado por que es el resultado del uso como aglutinante polimerizable de al menos un oligómero tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 18 o de un oligómero obtenido por el procedimiento tal como se define según la reivindicación 20, de una solución de oligómero tal como se define en la reivindicación 19 o de la polimerización de una composición polimerizable tal como se define según una de las reivindicaciones 21 a 24.