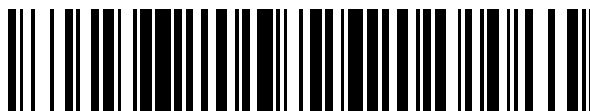


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 162**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/04** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013** **E 13195329 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2878613**

54 Título: **Estabilizante para composiciones de tiol-eno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.01.2017**

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)**  
**Square Marie-Curie 11**  
**1070 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**BOOGAERTS, LUC;**  
**VAN DEN BERGEN, HUGUES y**  
**CAPPELLE, STEVEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 597 162 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

Estabilizante para composiciones de tiol-eno

5 La presente invención se refiere a estabilizantes para composiciones de tiol-eno y a composiciones de tiol-eno curables por radiación basadas en los mismos. Dichas composiciones curables por radiación se pueden usar ventajosamente para hacer uñas de gel, tintas, recubrimientos, adhesivos, para hacer objetos 3D por estereolitografía o por impresión 3D, y para hacer máscaras de soldadura.

10 Las composiciones de tiol-eno presentan muchas ventajas tales como velocidades de polimerización rápidas, mínima inhibición de oxígeno, altos niveles de conversión y menor contracción comparado con una polimerización de acrilato. Sin embargo, tienen un inconveniente, es difícil estabilizarlas, en especial para lograr una estabilidad en anaquel a largo plazo. Todas las reacciones de tiol-eno presentan reacciones oscuras espontáneas, que dan polímeros (oligómeros) en ausencia de un iniciador salvo que se añada un inhibidor eficaz. Se excluye el uso de compuestos que se sospechen carcinógenos como N-PAL (tris(n-nitroso-n-fenilhidroxilamina)aluminio) como estabilizantes. Para algunas aplicaciones tales como uñas de gel, se pueden usar inhibidores fenólicos convencionales como p-metoxifenol (MeHQ) solo en cantidades limitadas.

15 Por lo tanto, hay una demanda de nuevos sistemas estabilizantes de tiol-eno aceptables y eficaces para dichas aplicaciones.

El documento WO 2011/155239 se refiere al uso de estabilizantes para composiciones de tiol-eno, basados en un compuesto de naftaleno sustituido que contiene al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi. Se cita el 4-metoxi-1-naftol (4M1N).

20 Sin embargo, se ha encontrado que el uso solo de 4M1N tiene efecto estabilizante limitado en las composiciones de tiol-eno basadas en tioles primarios tales como 3-mercapropionato y tioles secundarios tales como 3-mercaptobutilato.

Se han propuesto otros sistemas estabilizantes en la técnica, pero estos también presentaban algunos inconvenientes.

25 El documento WO 2012/126695 se refiere a una composición de tiol-eno fotocurable que se estabiliza con un ácido fosfónico y un benceno o naftaleno sustituido que contiene al menos dos grupos hidroxilo.

El documento US 5459173 se refiere a un sistema de tiol-eno que se estabiliza con un compuesto fenólico que comprende una insaturación en combinación con otros antioxidantes fenólicos.

30 El documento US 4443495 se refiere a un procedimiento de curado por calor para tintas conductivas. Se describe en el mismo un sistema de tiol-acrilato que se estabiliza con pirogalol, ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) y trifenilfosfina. Sin embargo, las fosfinas promueven la adición de Michael entre los grupos tiol y los grupos funcionales acrilato (descrito en *Polymer Chemistry* 2010, vol.1, n°8, pág. 1196-1204) que puede conducir a aumento de la viscosidad y problemas de estabilidad.

35 Un objeto de la invención es proporcionar sistemas inhibidores que permitan obtener composiciones de tiol-eno curables por radiación, más en particular composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación que son estables, presentan una vida en anaquel y tiempo de empleo útil largos, produciendo un aumento limitado de la viscosidad durante el tiempo de almacenamiento.

40 Otro objeto de la invención es proporcionar sistemas inhibidores que permiten obtener composiciones de tiol-eno curables por radiación, más en particular composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación con una estabilidad en anaquel a largo plazo tanto a temperatura ambiente (25°C) como a temperaturas elevadas (p. ej., 60°C).

45 Otro objeto más de la invención es proporcionar sistemas inhibidores que permitan obtener composiciones de tiol-eno curables por radiación, más en particular composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación con alta reactividad y fotosensibilidad, que producen después de curado objetos 3D caracterizados por baja contracción y fragilidad y alta resistencia al impacto de probeta entallada.

Un objeto adicional más de la invención es proporcionar sistemas inhibidores que son capaces de estabilizar composiciones de tiol-eno curables por radiación, más en particular composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación que contienen cantidades sustanciales de compuestos de tiol.

50 Se proporciona en la invención un sistema inhibidor (I) para composiciones de tiol-eno, más en particular para composiciones de tiol-(met)acrilato, basado en

- al menos un compuesto inhibidor (i) seleccionado de compuestos de benceno sustituidos o compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupo alcoxi C1-C3 unidos directamente al anillo de benceno o de naftaleno,

- al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3, y

- al menos un compuesto (iii) seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos,

con la condición de que si el compuesto inhibidor (i) es un benceno sustituido, contiene al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno.

5 Los sustituyentes hidroxilo y alcoxi C1-C3 presentes en el anillo de benceno o de naftaleno típicamente están presentes en posiciones para u orto.

Preferiblemente, el grupo alcoxi C1-C3 es un grupo metoxi o un grupo etoxi. Lo más preferiblemente el grupo alcoxi C1-C3 es un grupo metoxi.

10 Por lo tanto, se proporciona en particular un sistema inhibidor (I) para composiciones de tiol-eno, más en particular para composiciones de tiol-(met)acrilato, basado en

- al menos un compuesto inhibidor (i) seleccionado del grupo que consiste en (ia) compuestos de benceno sustituidos que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno, y (ib) compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos un hidroxilo y al menos un grupo metoxi unidos directamente al anillo de naftaleno,

15 - al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3, y

- al menos un compuesto (iii) seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos.

Por "basado en" se entiende en particular "que comprende" y más en particular "que consiste esencialmente en". Ventajosamente, los compuestos (ii) son diferentes de los compuestos (i). Ventajosamente, los compuestos (iii) son diferentes de los compuestos (i) y (ii).

20 Se ha encontrado que en particular los compuestos inhibidores (i) que tiene un % de actividad de depuración de radicales DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) de al menos 90%, son muy adecuados para usar en la presente invención.

25 En la presente invención, el % de actividad de depuración de radicales DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) es la que se mide como se describe en Ali et al, *Chemistry Central Journal* 2013, 7: 53, "Structural features, kinetic and SAR study of radical scavenging and antioxidant activities of phenolic and anilic compounds".

30 La capacidad de depuración de radicales 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) en la presente memoria se mide de acuerdo con Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, *Food Sci Technol* 1995, 28: 25-30, "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity". Más en particular: se mezclan el compuesto inhibidor examinado (25 µl, 5 mM) o 25 µl de metanol (como control) con 2,5 ml de DPPH al 0,004% en metanol (0,1 mM). La disolución se incubaba durante 20 min a temperatura ambiente antes de leer la absorbancia (A) a 517 nm frente al metanol como blanco. El porcentaje inhibidor de DPPH del compuesto ensayado (Exp) después se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ actividad de depuración de radicales DPPH} = 100 - ((A_{517} \text{ exp}/A_{517} \text{ control}) \times 100)$$

35 Típicamente, los compuestos inhibidores (i) de la invención se seleccionan de uno o más de: 4-metoxi-1-naftol (4M1N), catecol, terc-butil-catecol, hidroquinona, ácido gálico y más preferiblemente sus ésteres (tales como galato de etilo, galato de propilo, galato de octilo o galato de dodecilo), pirogalol, 2,4,5-trihidroxi-buti-rofenona (THBP). Se prefieren el 4-metoxi-1-naftol, pirogalol, los ésteres del ácido gálico (tales como galato de etilo, galato de propilo, galato de octilo o galato de dodecilo), 2,4,5-trihidroxi-buti-rofenona (THBP), y mezclas de los mismos (de cualquiera de ellos). Los más preferidos son el 4-metoxi-1-naftol y/o los ésteres del ácido gálico tales como el galato de propilo.

40 En una realización de la invención, se usa un componente inhibidor (i) que comprende 4-metoxi-1-naftol y/o galato de propilo.

45 En una realización de la invención, el componente inhibidor (i) comprende 4-metoxi-1-naftol. En una variante de esta realización, el 4-metoxi-1-naftol se usa en combinación con uno o más de otros compuestos inhibidores (i) de la invención. En una realización de la invención, se puede usar por ejemplo una mezcla de 4-metoxi-1-naftol con uno o más de catecol, terc-butilcatecol, hidroquinona, ésteres del ácido gálico (tales como galato de propilo) y 2,4,5-trihidroxi-buti-rofenona.

50 En otra realización de la invención, el componente inhibidor (i) comprende galato de propilo. En una variante de esta realización, el galato de propilo se usa en combinación con uno o más de otros compuestos inhibidores (i) de la invención. En una realización de la invención, se puede usar por ejemplo una mezcla de galato de propilo con uno o más de 4-metoxi-1-naftol, catecol, terc-butilcatecol, hidroquinona, otros ésteres del ácido gálico y 2,4,5-trihidroxi-buti-rofenona.

En una realización particular de la invención, los compuestos inhibidores (i) se seleccionan de 4-metoxi-1-naftol y/o

galato de propilo. En una variante de esta realización, el compuesto inhibidor (i) es 4-metoxi-1-naftol. En otra variante de esta realización, el compuesto inhibidor (i) es galato de propilo.

Los compuestos (ii) en el marco de la invención son ventajosamente compuestos ácidos que tienen un pKa entre 1 y 3. En el caso de ácidos polipróticos, es el pKa1 el que se debe tener en cuenta. En otras palabras, en el caso de ácidos polipróticos el pKa1 es entre 1 y 3.

Algunos ejemplos de compuestos (ii) adecuados incluyen: ácidos fosfórico (pKa1 = 2,12) y sus ésteres tales como ácido dibutilfosfórico (pKa1 = 1,72), EBECRYL® 168 o EBECRYL® 170; ácido oxálico (pKa1 = 1,27); y ácido fenilfosfónico (pKa = 1,85). Ácidos más fuertes como PTSA (ácido p-toluenosulfónico, pKa = -2,8) o ácidos más débiles como ácido acrílico (pKa = 4,25) demostraron no ser eficaces. Preferiblemente, el pKa (o pKa1 en el caso de ácidos polipróticos) es al menos 1,1. Lo más preferiblemente, el pKa (o pKa1 en el caso de ácidos polipróticos) es como máximo 2,9.

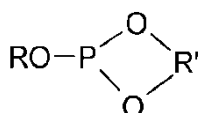
Los compuestos ácidos (ii) particularmente preferidos son ácido oxálico, ácido fosfórico y/o ésteres de ácido fosfórico (en particular, los mono y diésteres). Son especialmente preferidos el ácido oxálico y/o los ésteres de ácido fosfórico (en particular los mono y diésteres). Los más preferidos son el ácido oxálico y/o los mono y diésteres de ácido fosfórico como ácido dibutilfosfórico y EBECRYL® 168 o EBECRYL® 170.

Los compuestos (iii) en el marco de la presente invención se seleccionan ventajosamente de fosfitos y/o fosfonitos. Los ejemplos de compuestos (iii) adecuados se describen en H. Zweifel (Ed) Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser Publishers, Munich 2000.

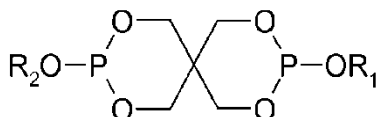
En una realización de la invención, los compuestos (iii) se seleccionan de fosfitos.

Los ejemplos de fosfitos (iii) adecuados incluyen, pero no se limitan a trifenilfosfito (TPP); trifenilfosfito sustituido tal como tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (disponible como IRGAPHOS® 168 de Ciba/BASF); difenilisodecilsfosfito (disponible como LANKROMARK LE131 de Akros); poli(dipropilenglicol)fenilfosfitos tales como tri-dipropilenglicolfosfito (disponible como WESTON® 430 de Chemtura); 2-etilhexildifenilfosfito; distearilpentaeritritoldifosfitos tales como WESTON® 618F y 119F de Chemtura; trisodecilsfosfito; éster de (2,4-dibutil-6-metilfenil)etilo del ácido fosfórico (disponible como IRGAPHOS® 38 de Ciba/BASF); o mezclas de cualquiera de estos. Un ejemplo de un fosfonito (iii) adecuado es tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1-bifenil]-4,4'-diilbifosfonito (disponible como IRGAPHOS® P-EPQ de Ciba/BASF). Son preferidos en esta categoría de compuestos (iii) fosfitos tales como trifenilfosfito y/o trifenilfosfitos sustituidos. Un ejemplo de un trifenilfosfito sustituido es tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito. En una realización particular de la invención, el fosfito es trifenilfosfito.

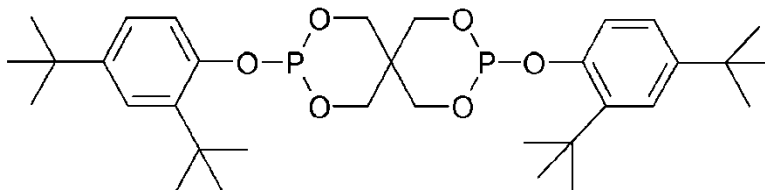
Una subclase particular de compuestos (iii) son espirofosfitos (iv). Los espirofosfitos (iv) se caracterizan en general por la fórmula general (I):



en donde R = seleccionado de arilo y alquilo, y R' = seleccionado de grupos alquilo. Son particularmente interesantes compuestos (iv) caracterizados por la fórmula (II)



en donde, independientemente, cada R1 y R2 se selecciona de arilo y alquilo. Un ejemplo particular es



también conocido como bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol-difosfito (disponible como ULTRANOX® 626 de Chemtura).

En una realización de la invención, los compuestos (iii) se seleccionan de espirofosfitos.

Los espirofosfitos (iv) adecuados son p. ej. 2,4,6 tri-t-butilfenil-2-butil-2-etil-1,3-propanodiolfosfito (disponible como ULTRANOX® 641 de Chemtura), bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol-difosfito (disponible como ULTRANOX® 626 de Chemtura) y diestearilpentaeritritol-difosfito (=3,9-bis(octadeciloxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro[5.5]undecano, disponible como WESTON® 618F de Addivant). Los ejemplos particulares incluyen tri-t-butilfenil-2-butil-2-etil-1,3-propanodiolfosfito y diestearilpentaeritritol-difosfito. Un compuesto (iv) preferido es diestearilpentaeritritol-difosfito.

Típicamente, el sistema inhibidor (I) de la invención comprende al menos 5% en peso de compuestos inhibidores (i), con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente esta cantidad es al menos 10% en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

Típicamente, el sistema inhibidor (I) de la invención comprende al menos 5% en peso de compuestos ácidos (ii), con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente esta cantidad es al menos 10% en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

Típicamente, el sistema inhibidor (I) de la invención comprende al menos 5% en peso de compuestos (iii), con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente esta cantidad es al menos 10% en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

Típicamente, la suma del porcentaje en peso de los compuestos (i) a (iii) en el sistema inhibidor (i) de la invención no supera 100%. Normalmente, la suma de los porcentajes de los compuestos (i) a (iii) es igual a 100%.

Se observó que si el fosfito (iii) es un espirofosfito (iv), la presencia de los compuestos ácidos (ii) descritos antes, no es obligatoria.

Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a un sistema inhibidor (II) para composiciones de tiol-eno, más en particular para composiciones de tiol-(met)acrilato, basadas en

- al menos un compuesto inhibidor (i) seleccionado de compuestos de benceno sustituidos o compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupo alcoxi C1-C3 unidos directamente al anillo de benceno o de naftaleno,

- al menos un compuesto (iv) seleccionado del grupo que consiste en espirofosfitos, y

- opcionalmente, al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3,

con la condición de que si el compuesto inhibidor (i) es un benceno sustituido, contiene al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno.

Más en particular, se proporciona un sistema inhibidor (II) para composiciones de tiol-eno, más en particular para composiciones de tiol-(met)acrilato, basado en

- al menos un compuesto inhibidor (i) seleccionado del grupo que consiste en (ia) compuestos de benceno sustituidos que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno, y (ib) compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos un hidroxilo y al menos un grupo metoxi unidos directamente al anillo de naftaleno,

- al menos un compuesto (iv) seleccionado del grupo que consiste en espirofosfitos, y

- opcionalmente, al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3.

Una vez más, se prefieren compuestos inhibidores (i) que tienen un % de actividad de depuración de radicales DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) de al menos 90%.

Se han descrito antes ejemplos adecuados de los compuestos (i), (ii) y (iv).

Típicamente, el sistema inhibidor (II) de la invención comprende al menos 5% en peso de compuestos inhibidores (i), con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente esta cantidad es al menos 10 % en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

Típicamente, el sistema inhibidor (II) de la invención comprende al menos 5% en peso de compuestos (iv), con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente esta cantidad es al menos 10% en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

Típicamente, el sistema inhibidor (II) comprende de 0 a 95% en peso de compuestos ácidos (ii) opcionales, con respecto al peso total del sistema inhibidor. Normalmente su cantidad, cuando están presentes, es al menos 5% en peso, más típicamente esta cantidad es al menos 10% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 95% en peso, más típicamente esta cantidad es como máximo 80% en peso.

- 5 Típicamente, la suma del porcentaje en peso de los compuestos (i), (ii) y (iv) en el sistema inhibidor (II) de la invención no supera 100%. Normalmente, la suma de los porcentajes en peso de los compuestos (i), (ii) y (iv) es igual a 100%.

Los sistemas inhibidores de la invención, son muy adecuados para usar en composiciones de tiol-eno, más en particular para usar en composiciones de tiol-eno curables por radiación.

- 10 Los sistemas inhibidores de la invención, son adecuados en particular para usar en composiciones de tiol-(met)acrilato, más en particular composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación. Por lo tanto, un aspecto de la invención se refiere al uso de sistemas inhibidores de la invención para la estabilización de composiciones de tiol-(met)acrilato, más en particular de composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación. Por "(met)acrilato" se entiende que se indica acrilato, metacrilato o mezclas de los mismos. A menudo se prefieren "acrilatos".

- 15 Otro aspecto más de la invención se refiere a una composición de tiol-eno (III), más en particular una composición de tiol-(met)acrilato (III) que comprende al menos un sistema inhibidor como se ha descrito antes (cualquiera de los descritos antes o mezclas de los mismos). Típicamente, las composiciones de tiol-eno (III) de la invención comprenden al menos un compuesto tiol (v), al menos un compuesto de (met)acrilato (vi) y al menos un sistema inhibidor como se ha descrito antes. Los compuestos (v) en la presente memoria son diferentes de los compuestos (vi). En general, los compuestos (vi) son diferentes de cualquiera de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) o (v). En general los compuestos (v) son diferentes de cualquiera de los compuestos (i), (ii), (iii), (iv) o (vi).

El compuesto tiol (v) puede ser un tiol monofuncional o multifuncional. Un tiol multifuncional puede ser una mezcla de diferentes tioles.

- 25 El compuesto tiol (v) de la invención puede llevar grupos SH primarios y/o secundarios. Preferiblemente, los compuestos (v) llevan grupos SH primarios.

En general los compuestos (v) no llevan ningún grupo (met)acrilato.

- 30 Los politioles (v) útiles tienen la fórmula  $R-(SH)_n$ , donde n es al menos 2, y preferiblemente de 2 a 4, y R es un grupo orgánico alifático o aromático de valencia n. R puede ser un grupo orgánico polimérico o no polimérico que tiene una valencia n y se selecciona preferiblemente de compuestos alifáticos polivalentes que tienen de 1 a 30 átomos de carbono y opcionalmente de 1 a 6 heteroátomos oxígeno, nitrógeno o azufre, y opcionalmente de 1 a 6 enlaces éster; R también se puede seleccionar de polioxialquilenos, poliésteres, poliolefinas, poliácridatos y polisiloxanos. Con respecto a n, se reconocerá que se pueden usar mezclas de monotioles, ditioles y tioles superiores, y "n" puede representar un número no entero promedio igual a al menos 2. Se prefieren los politioles que comprenden al menos tres grupos tiol.

- 35 Una clase útil de politioles (v) incluye los obtenidos por esterificación de un poliol con un ácido carboxílico sustituido con tiol de forma terminal (o derivado del mismo tal como ésteres o haluros de acilo) que incluyen ácidos  $\alpha$ - o  $\beta$ -mercaptocarboxílicos, tales como ácido tioglicólico, ácido  $\beta$ -mercaptopropiónico o ácido  $\beta$ -mercaptobutanoico.

- 40 Los ejemplos útiles de los compuestos (v) así obtenidos incluyen bis(tioglicolato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, (3-mercaptopropionato) de 1,2-propilenglicol, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, bis(3-mercaptobutirato) de etilenglicol, (3-mercaptobutirato) de 1,2-propilenglicol, bis(2-mercaptopurinaisobutirato) de etilenglicol, bis(2-mercaptopurina-isobutirato) de 1,2-propilenglicol o tris(2-mercaptopurina-isobutirato) de trimetilolpropano, tetrakis(3-mercaptobutirato) de pentapentaeritritol, 1,3,5-tris(3-mercaptoetil-butiloxi)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, 1,4-bis(3-mercaptobutiriloxi)butano, bis(3-mercaptopropionato) de bisfenol A, bis(3-mercaptobutirato) de bisfenol A, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptobutirato) de trimetilolpropano, di-(3-mercaptopropionato) de glicol, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, dimercaptoacetato de glicol, tri(3-mercapto-propionato) de trimetilpropano etoxilado 700 (ETTMP 700), tri(3-mercaptopropionato) de trimetilpropano etoxilado 1300 (ETTMP 1300), 3-mercaptopropionato de propilenglicol 800 (PPGMP 800), 3-mercaptopropionato de propilenglicol 2200 (PPGMP 2200), tetrakis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, tris(tioglicolato) de trimetilolpropano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetrakis(tioglicolato) de pentaeritritol, los cuales están todos disponibles en el comercio.

Se prefieren los ésteres de poli-2-mercaptoacetato, poli-3-mercaptopropionato o poli-3-mercaptobutilato, en particular los triésteres de trimetilolpropano o tetraésteres de pentaeritritol y derivados alcoxilados de los mismos.

- 55 Los compuestos politioles (v) más preferidos incluyen tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y/o tris(3-mercaptobutilato) de

trimetilolpropano.

Los compuestos (vi) de la invención típicamente son compuestos (met)acrilados.

5 Los compuestos (vi) pueden ser monómeros, oligómeros y/o polímeros. Típicamente, los compuestos (vi) se seleccionan de monómeros y/u oligómeros que se pueden curar mediante un mecanismo de tior-eno. En realizaciones particulares de la invención, se usan al menos un monómero (vi) y al menos un oligómero (vi).

10 Típicamente, los compuestos (met)acrilados (vi) que se usan en la invención tienen un peso molecular MW entre 200 y 20.000 Daltons. Normalmente el MW es como máximo 5.000 Daltons, típicamente como máximo 4.000 Daltons, y lo más típicamente como máximo 3.000 Daltons. Los pesos moleculares se pueden medir por cromatografía de permeabilidad en gel usando patrones de poliestireno, pero lo más típicamente se calculan a partir de la molécula diana.

Preferiblemente, los compuestos (vi) de la invención se seleccionan de uno o más de oligómeros de (met)acrilato de uretano (via), oligómeros de (met)acrilato poliéster (vib), oligómeros de (met)acrilato de epoxi (vic), (met)acrilatos de policarbonato (vid), oligómeros de (met)acrilato de poliéter (vie), oligómeros (met)acrílicos (met)acrilados (vif). Estos compuestos son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento WO2013/135621.

15 Los (met)acrilato de uretano (via) que se usan en la invención típicamente tienen una funcionalidad entre 2 y 10.

20 Los (met)acrilato de uretano (via) típicamente se obtienen de la reacción de al menos un poliisocianato, al menos un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un (típicamente uno) grupo reactivo capaz de reaccionar con grupos isocianato y, opcionalmente, al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato. Los grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato típicamente son grupos -OH.

25 Los (met)acrilato de uretano (via) que se usan típicamente en la invención tienen un peso molecular MW entre 400 y 20.000 Daltons. Normalmente, el MW es como máximo 5.000 Daltons, típicamente como máximo 4.000 Daltons y los más típicamente como máximo 3.000 Daltons. Los pesos moleculares se pueden medir por cromatografía de permeabilidad en gel usando patrones de poliestireno, pero lo más típicamente se calculan a partir de la molécula objetivo.

Los ejemplos de oligómeros de (met)acrilato de uretano (via) adecuados son EBECRYL® 284, EBECRYL® 294, EBECRYL® 264, EBECRYL® 210, EBECRYL® 220, EBECRYL® 230, EBECRYL® 4858, EBECRYL® 8701, EBECRYL® 8402, EBECRYL® 8405, EBECRYL® 8465, EBECRYL® 8301, y EBECRYL® 1290, EBECRYL® 1291, EBECRYL® 8415 y EBECRYL® 8602 (disponibles en Allnex).

30 Estos (met)acrilato de uretano (via) se pueden diluir en un diluyente reactivo o se pueden usar en combinación con otros compuestos (met)acrilados.

35 Los metacrilatos poliésteres (vib) usados en la invención se obtienen típicamente de la reacción de al menos un poliol y al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un equivalente adecuado. Los ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido (met)acrílico,  $\beta$ -carboxietil(met)acrilato, ácido crotónico, ácido iso-crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido 3-(met)acrilamido-3-metilbutanoico, ácido 10-(met)acrilamido-undecanoico, ácido 2-(met)acrilamido-2-hidroxiacético, ácido vinilacético y/o ácido alilacético. Se prefieren el ácido acrílico y metacrílico, usados solos o en combinación.

40 Los metacrilatos poliésteres (vib) son, por ejemplo, polioles polihídricos alifáticos o aromáticos que se han esterificado totalmente con ácido (met)acrílico y pueden contener un grupo funcional hidroxilo residual en la molécula; por lo tanto, una forma fácil y adecuada de caracterizar el producto es midiendo el índice de hidroxilo (mg KOH/g). Son adecuados los productos de esterificación parcial o total del ácido (met)acrílico con polioles di, tri, tetra, penta y/o hexahídricos y mezclas de los mismos. También se pueden usar productos de reacción de dichos polioles con lactonas y lactidas, que se adicionan a estos polioles en una reacción de apertura de anillo.

45 Los ejemplos de oligómeros de (met)acrilato poliéster son metacrilatos poliésteres que contienen ácido graso como EBECRYL® 870, EBECRYL® 657, y EBECRYL® 450 (todos disponibles en Allnex), y metacrilatos poliésteres como EBECRYL® 800, EBECRYL® 884, EBECRYL® 885, EBECRYL® 810 y EBECRYL® 830 (todos disponibles en Allnex).

50 Los (met)acrilatos de epoxi (vic) usados en la invención típicamente se obtienen de la reacción de al menos un compuesto poliepoxi y al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un equivalente adecuado. Se prefieren el ácido acrílico y metacrílico, usados solos o en combinación.

Los ejemplos de oligómeros de (met)acrilatos de epoxi adecuados son el di(met)acrilato de éter de diglicidilo y bisfenol A (BADGED(M)A), y modificaciones de los mismos (véase, por ejemplo EBECRYL® 3700 o EBECRYL® 600, EBECRYL® 3701, EBECRYL® 3703, EBECRYL® 3708, EBECRYL® 3720 y EBECRYL® 3639 (todos disponibles en Allnex)). Otros tipos de oligómeros de epoxi-acrilato incluyen EBECRYL® 860 (acrilato de aceite de

soja epoxidado, de Allnex).

En realizaciones, los monómeros de (met)acrilato (ib) pueden ser monómeros de (met)acrilato monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales o hexafuncionales. Los ejemplos representativos de dichos monómeros incluyen, pero no se limitan a: ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de etilenglicol, ésteres de di(met)acrilato de bisfenol A etoxilados, di(met)acrilato de isosorbida, tri(met)acrilato así como el di(met)acrilato de tris(2-hidroxi)etilisocianurato, ésteres de alquilo (tales como de isobornilo, isodecilo, isobutilo, n-butilo, t-butilo, metilo, etilo, tetrahidrofurfurilo, ciclohexilo, n-hexilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, n-laurilo, octilo o decilo) o hidroalquilo (tales como 2-hidroxi)etilo e hidroxi)propilo) del ácido acrílico o ácido metacrílico, (met)acrilato de fenoxietilo, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, (met)acrilato de 2-(-2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-butoxi)etilo, di(met)acrilato y tri(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol, di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado o propoxilado, diacrilato de bisfenol A etoxilado, di(met)acrilato de sorbitol, ácido graso metacrilado, tri(met)acrilato de glicerol y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, éter de pentaeritritol y trialilo, isocianurato de trialilo, di(met)acrilato y tri(met)acrilato de bisfenol A y los derivados etoxilados y/o propoxilados del mismo, di(met)acrilato de triciclo)decano, di(met)acrilato de triciclo)decanodimetanol, di(met)acrilato y tri(met)acrilato y tetra(met)acrilato de pentaeritritol y los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos (p. ej. EBECRYL® 40), di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetrametilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol etoxilado y/o propoxilado, di(met)acrilato de hexametilenglicol, EBECRYL® 10502 (tetraacrilato de poliéter), 4,4'-bis(2-acriloiloxi)etoxi)difenilpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos (p. ej. EBECRYL® 10501).

Típicamente, la concentración de compuestos (v) en una composición de tiol-eno (III), más en particular una composición de tiol-(met)acrilato (III) de la invención es al menos 1% en peso, con respecto al peso total de la composición. Normalmente esta cantidad es al menos 2% en peso, típicamente al menos 5% en peso, más típicamente 10% en peso, incluso más típicamente 20% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 70% en peso, más típicamente como máximo 50% en peso, incluso más típicamente 40% en peso.

Típicamente la cantidad de compuestos (vi) en la composición (III) de la invención es al menos 30% en peso, con respecto al peso total de la composición. Normalmente esta cantidad es al menos 50% en peso, más típicamente al menos 60% en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 99%, 98%, 95% en peso, más típicamente como máximo 90% en peso, incluso más típicamente 80% en peso.

Típicamente la relación de compuestos metacrilados (vi) frente a compuestos de tiol (v) es de 95:5 a 30:70, más típicamente de 90:10 a 50:50. Lo más típicamente esta relación de 80:20 a 60:40.

Típicamente, la cantidad de compuestos inhibidores (i) en la composición (III) de la invención es al menos 10 ppm en peso, con respecto al peso total de la composición. Normalmente esta cantidad es al menos 50 ppm en peso, normalmente al menos 100 ppm, más típicamente al menos 200 ppm en peso. Normalmente esta cantidad es como máximo 5% en peso, más típicamente como máximo 2% en peso, incluso más típicamente 1% en peso, incluso más 0,5% en peso.

Un experto en la técnica sabe que puede necesitar adaptar la cantidad de inhibidores a la cantidad de politioles (v) presentes en la composición (III). Si la cantidad de tioles (v) presente es 20% en peso o más, entonces es necesario usar algunos de los inhibidores en una cantidad de 100 ppm o más. Con cantidades menores de compuestos de tiol (v), pueden ser suficientes cantidades menores de compuestos inhibidores (i). Típicamente, la cantidad de compuestos ácidos (ii) en la composición (III) de la invención es al menos 10 ppm, con respecto al peso total de la composición. Normalmente esta cantidad es al menos 50 ppm, más típicamente al menos 200 ppm. Normalmente esta cantidad es como máximo 30% en peso, más típicamente como máximo 15% en peso, más típicamente 5% en peso, sin embargo, en general como máximo 0,5% en peso.

La cantidad de compuestos ácidos (ii) en particular puede ser relativamente alta cuando se usan promotores de la adherencia ácidos tales como EBECRYL® 168 o 170 como compuestos (ii). En este caso, no son raras cantidades de hasta 10% en peso y mayores. Típicamente, el índice de acidez de la composición (III) es entonces como máximo 30 mg de KOH/g, preferiblemente como máximo 15 mg de KOH/g, normalmente como máximo 9 mg de KOH/g y lo más típicamente como máximo 3 mg de KOH/g.

Típicamente, la cantidad de compuestos (iii) en la composición (III) de la invención es al menos 10 ppm con respecto al peso total de la composición. Normalmente esta cantidad es al menos 50 ppm, más típicamente al menos 100 ppm. Normalmente esta cantidad es como máximo 10% en peso, más típicamente como máximo 0,5% en peso.

Si el al menos un compuesto (iii) se selecciona de espirofosfitos (iv), entonces la cantidad de compuestos (iv) en la composición (III) de la invención típicamente es de 10 ppm a 10% en peso, más típicamente de 100 ppm a 1%, y la cantidad de compuestos ácidos (ii) típicamente de 0 a 30% en peso, más típicamente de 50 ppm a 5% en peso, lo más típicamente de 200 ppm a 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición (III).

Típicamente, las composiciones (III) de la invención son composiciones curables por radiación que normalmente



5 contienen al menos un fotoiniciador. El fotoiniciador de radicales puede ser un sistema fotoiniciador que comprende una combinación de diferentes fotoiniciadores y/o sensibilizadores. Sin embargo, el sistema fotoiniciador también puede ser un sistema que comprende una combinación de diferentes compuestos, que no presentan ninguna propiedad de fotoiniciador cuando se consideran solos, pero que presentan simultáneamente propiedades de fotoiniciador cuando se combinan entre sí.

Las composiciones de tiol-eno (III), más en particular las composiciones de tiol-(met)acrilato (III) de la invención típicamente se curan mediante radiación actínica.

10 Se pueden usar varios tipos de radiación actínica, tal como radiación ultravioleta (UV), radiación gamma, haz de electrones. Un medio preferido de curado por radiación es la radiación ultravioleta. Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre que parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el (sistema) fotoiniciador, se puede usar como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, lámpara de xenón, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz flash o incluso fuentes de luz visible.

Las composiciones (III) de la invención tienen varias ventajas frente a las composiciones de tiol-eno conocidas en la técnica

15 - Permiten cantidades relativamente altas de compuestos tioles, lo que es ventajoso para la reactividad.

- La actividad de los compuestos inhibidores (i) es menos sensible a la formulación real.

- Se puede obtener estabilidad en anaquel a largo plazo.

- Permiten obtener composiciones de viscosidad baja

20 - Se benefician además de altas velocidades de polimerización, mínima inhibición por oxígeno, alto nivel de conversión y baja contracción comparado con la polimerización de acrilato pura.

25 Las composiciones (III) de la invención son muy adecuadas para usar en tintas, composiciones de recubrimiento, adhesivos, para hacer objetos 3D por estereolitografía o impresión 3D y para hacer máscaras de soldadura y uñas de gel. Por lo tanto, otro aspecto más de la invención se refiere a tintas, composiciones de recubrimiento, adhesivos, composiciones de máscaras de soldadura y uñas de gel, que comprenden una composición de tiol-eno o un sistema inhibidor como se ha descrito antes. Otro aspecto más de la invención se refiere a tintas, recubrimientos, adhesivos, uñas de gel y objetos 3D preparados a partir de una composición de tiol-eno o un sistema inhibidor de acuerdo con la invención. Como se ha mencionado antes la composición de tiol-eno de la invención, lo más típicamente es una composición de tiol-(met)acrilato.

30 Otro aspecto más de la invención se refiere al uso de una composición de tiol-eno (más en particular una composición de tiol-(met)acrilato) o un sistema inhibidor de acuerdo con la invención, para hacer tintas, composiciones de recubrimiento, adhesivos, para hacer objetos 3D por estereolitografía o impresión 3D, y para hacer máscara de soldadura y uñas de gel.

Otro aspecto más de la invención se refiere a un objeto o un sustrato, recubierto o impreso, al menos en parte con una composición de tiol-eno, más en particular una composición de tiol-(met)acrilato de acuerdo con la invención.

35 Otro aspecto más de la invención se refiere a una uña de gel preparada con un sistema inhibidor o una composición de tiol-eno (más en particular una composición de tiol-(met)acrilato) como se ha descrito antes.

La invención se describe ahora además con más detalle en los siguientes ejemplos, que no se pretende de ninguna forma que limiten la invención o sus aplicaciones.

### Ejemplos

40 Las composiciones de tiol-(met)acrilato curables por radiación se preparan agitando todos los ingredientes a temperatura ambiente en un recipiente adecuado (p. ej., un vial marrón, envuelto en papel de aluminio). Cuando las mezclas están listas, los recipientes que contienen las mezclas se ponen en un horno a 60°C durante 10 días. Las muestras se comprueban diariamente y cuando se observa un gel (0-100% del líquido en volumen) se describe como "gel después de X días". Cuando una mezcla todavía está líquida después de 10 días (NO gel), se mide la viscosidad de cono y placa con velocidad de cizalladura constante de 20 l/s a 25°C y se describe en mPa.s.

45 Las cantidades están en partes (g).

Tabla 1. Uso solo de antioxidantes fenólicos (i)

Composición	EJ1R	EJ2R	EJ3R	EJ4R	EJ5R	EJ6R
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75	90	75	75
tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25	10		25
tetrakis(3-mercaptobutilato) de pentaeritritol (v)					25	
4-metoxi-1-naftol (i)	0,025	0,05	0,1	0,025	0,1	
Pirogalol (i)						0,1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105	80	123	105
Gel (después de X días)	1	3	4	NO	5	7
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día X	/	/	/	101	/	/

- 5 Ejemplos comparativos 1R a 6R: un sistema inhibidor basado en los compuestos inhibidores (i) solamente, demostró ineficacia, incluso para el 4-metoxi-1-naftol. En general la formación de gel se observó después de solo unos días. No se obtuvieron mezclas de tiol-(met)acrilato estables verdaderas con cantidades elevadas de los compuestos tiolos (v).

Tabla 2. Combinación de un compuesto ácido (ii) con antioxidantes fenólicos (i)

Composición	EJ7R	EJ8R	EJ9R
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75
tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25
4-metoxi-1-naftol (i)	0,025	0,05	0,1
EBECRYL 168 (ii)	0,1	0,1	0,1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105
Gel (después de X días)	1	1	1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día X	/	/	/

- 10 Lo anterior muestra que los sistemas inhibidores basados en un compuesto ácido (ii) y antioxidantes fenólicos (i) solo, también demostraron no ser suficiente (ejemplos comparativos 7R a 9R). De nuevo, se forma un gel rápidamente.

En contraste con estos, los sistemas inhibidores (I) basados en los compuestos (i), (ii) y (iii) de acuerdo con la invención, mejoraron significativamente la estabilidad de las composiciones de tiol-(met)acrilato mostradas en la tabla 4.

- 15 Tabla 3. Combinación de fosfitos (iii) con antioxidantes fenólicos (i)

Composición	EJ10R	EJ11R	EJ12R	EJ13R	EJ14R
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75	80	80
tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25	20	20
4-metoxi-1-naftol (i)	0	0,025	0,1	0,025	0,05
Trifenilfosfito (iii)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105	105	105
Gel (después de X días)	1	4	5	2	2
Viscosidad (mPa.s at 25°C) el día X	/	/	/	/	/

Lo anterior muestra que un sistema inhibidor basado en fosfitos (iii) y antioxidantes fenólicos (i) solo, tampoco proporcionó solución (ejemplos comparativos 10R a 14R). De nuevo, se observó formación de gel después de un

par de días.

En contraste con estos, los sistemas inhibidores (I) basados en los compuestos (i), (ii) y (iii) de acuerdo con la invención, mejoraron significativamente la estabilidad de las composiciones de tiol-(met)acrilato mostradas en la tabla 4.

Tabla 4. Composiciones (III) de la invención pueden estabilizar mezclas de tiol-(met)acrilato

Composición	EJ15	EJ16	EJ17	EJ18	EJ19	EJ20R	EJ21R	EJ22R	EJ23R	EJ24R	EJ25R
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75	75		75	75	75	75	75	75
EBECRYL 1291, uretano-acrilato alifático hexafuncional (vi)					80						
tetrakis(3-mecaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25	25	20	25	25	25	25	25	25
EBECRYL® 168 (ii)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1
Trifenilfosfite (iii)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1
4-metoxi-1-naftol (i)	0,025	0,05			0,05						
Hidroxitolueno butilado							0,05			0,5	
Hidroxianisol butilado								0,05			0,5
4-metoxifenol						0,05			0,5		
Pirógalol (i)			0,05								
Galato de propilo (i)				0,5							
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105	105	20800	105	105	105	105	105	105
Gel (después de X días)	NO	NO	NO	NO	NO	1	1	1	1	1	1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día X	113	113	110	115	29000	/	/	/	/	/	/

Las composiciones 15 a 19 son composiciones (III) de acuerdo con la invención que comprenden un sistema inhibidor (I) de acuerdo con la invención. Como se sigue claramente de los resultados mostrados en la tabla 4, la adición de compuestos ácidos (ii) a los compuestos (i) y (iii) de acuerdo con la invención, daba resultados inesperados. La estabilidad de la mezcla de tiol-(met)acrilato mejoró significativamente. No se formó gel a temperaturas elevadas y el aumento de viscosidad es despreciable después de 10 días a 60°C. El 4-metoxi-1-naftol (un compuesto inhibidor (i) de acuerdo con la invención) demostró la mayor eficacia. Ya con niveles tan bajos como 250 ppm se obtuvieron composiciones de tiol-(met)acrilato estables, incluso con concentraciones de tiol (v) elevadas.

Los ejemplos comparativos 20R a 25R muestran la importancia de los oxidantes fenólicos (i) de acuerdo con la invención: si se usaban otros tipos de antioxidantes fenólicos, entonces aunque se usaran en cantidades elevadas, su incorporación no podía prevenir la formación de gel. Además, se formaba un gel tan pronto como el día 1.

Los resultados de la siguiente tabla 5 muestran que se podían obtener resultados similares con otros ácidos (ii) de acuerdo con la invención (ejemplos 26 a 27). Estos resultados muestran además que los ácidos con un pKa fuera del intervalo reivindicado de 1 a 3 demostraron ser ineficaces. Ácidos más fuertes como PTSA (ácido p-toluenosulfónico, pKa = -2,8) o ácidos más débiles como ácido acrílico (pKa = 4,25) demostraron no ser muy eficaces (ejemplos comparativos 28R y 29R).

Los resultados de la siguientes tabla 6 muestran que los sistemas inhibidores (II) de acuerdo con la invención también son muy eficaces. Cuando se usan espirofosfitos (iv), entonces realmente no son necesarios los compuestos ácidos (ii) de acuerdo con la invención. Cuando se comparan los resultados obtenidos con el ejemplo comparativo 30R con resultados obtenidos en el ejemplo 31 de acuerdo con la invención, entonces se ve que se retrasa la formación de gel usando un sistema inhibidor (II) de acuerdo con la invención. Cuando se usó 4-metoxi-1-naftol en cantidades más altas, incluso para composiciones que contenían 25% en peso de tioles, no se observó formación de gel después de 10 días (ejemplo 32). Para cantidades inferiores de tioles (v) eran suficientes cantidades inferiores de 4-metoxi-1-naftol (ejemplos 33 y 34). La adición de los compuestos ácidos (ii) a la composición de tiol-(met)acrilato puede mejorar más su estabilidad.

Tabla 5. Combinación de fosfitos (iii), ácidos (ii) y antioxidantes fenólicos (i)

Composición	EJ26	EJ27	EJ28R	EJ29R
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75	75
tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25	25
Trifenilfosfito (iii)	0,05	0,05	0,05	0,05
4-metoxi-1-naftol (i)	0,05	0,05	0,05	0,05
EBECRYL® 168 (ii)	0,05			
Ácido oxálico (ii)		0,05		
Ácido acrílico			0,05	
PTSA				0,05
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105	105
Gel (después de X días)	NO	NO	9	1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día X	113	110	/	/

Tabla 6. Uso de espirofosfitos (iv)

Composición	EJ30R	EJ31	EJ32	EJ33	EJ34
EBECRYL LEO 10501, acrilato trifuncional - oligómero de dilución (vi)	75	75	75	80	80
tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (v)	25	25	25	20	20
4-metoxi-1-naftol (i)	0	0,025	0,1	0,025	0,05
Espirofosfito (iv)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día 0	105	105	105	94	94
Gel (después de X días)	1	3	NO	NO	NO
Viscosidad (mPa.s a 25°C) el día X	/	/	115	105	105

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un sistema inhibidor (I) para composiciones de tiol-eno basado en
- al menos un compuesto inhibidor (i) que tiene un % de actividad de depuración de radicales DPPH de al menos 90%, seleccionándose el compuesto inhibidor (i) de compuestos de benceno sustituidos o compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupo alcoxi C1-C3 unidos directamente al anillo de benceno o de naftaleno,
  - al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3, y
  - al menos un compuesto (iii) seleccionado del grupo que consiste en fosfitos y fosfonitos,
- con la condición de que si el compuesto inhibidor (i) es un benceno sustituido, contiene al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno.
- 2.- Un sistema inhibidor (II) para composiciones de tiol-eno basado en
- al menos un compuesto inhibidor (i) que tiene un % de actividad de depuración de radicales DPPH de al menos 90%, seleccionándose el compuesto inhibidor (i) de compuestos de benceno sustituidos o compuestos de naftaleno sustituidos que contienen al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupo alcoxi C1-C3 unidos directamente al anillo de benceno o de naftaleno,
  - al menos un compuesto (iv) seleccionado del grupo que consiste en espirofosfitos, y
  - opcionalmente, al menos un compuesto ácido (ii) que tiene un pKa entre 1 y 3, y
- con la condición de que si el compuesto inhibidor (i) es un benceno sustituido, contiene al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno.
- 3.- El sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un compuesto inhibidor (i) se selecciona del grupo que consiste en (ia) bencenos sustituidos que contienen al menos dos grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno, y (iib) naftalenos sustituidos que contienen al menos un hidroxilo y al menos un grupo metoxi unidos directamente al anillo de naftaleno.
- 4.- El sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un compuesto inhibidor (i) se selecciona del grupo que consiste en 4-metoxi-1-naftol, catecol, terc-butilcatecol, hidroquinona, ácido gálico, los ésteres del ácido gálico y 2,4,5-trihidroxi-butirofenona.
- 5.- El sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un compuesto inhibidor (i) se selecciona de 4-metoxi-1-naftol y/o de los ésteres de ácido gálico.
- 6.- El sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto ácido (ii) se selecciona de ácido oxálico y/o de los ésteres de ácido fosfórico.
- 7.- El sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-6, en donde el fosfito (iii) se selecciona de trifenilfosfito y/o de trifenilfosfitos sustituidos tales como tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito.
- 8.- El sistema inhibidor según cualquiera de 1 y 3-6, en donde el fosfito (iii) se selecciona de espirofosfitos.
- 9.- El uso de un sistema inhibidor de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la estabilización de composiciones de tiol-(met)acrilato.
- 10.- Una composición de tiol-(met)acrilato curable por radiación (III), que comprende al menos un sistema inhibidor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, al menos un compuesto tiol (v), y además al menos un compuesto (met)acrilado (vi).
- 11.- La composición de tiol-(met)acrilato curable por radiación de la reivindicación 10, en donde el al menos un compuesto de tiol (v) comprende al menos tres grupos tiol.
- 12.- La composición de tiol-(met)acrilato curable por radiación de la reivindicación 10 u 11, donde el al menos un compuesto de tiol (v) se selecciona del grupo que consiste en tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptoputilato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano y tris(3-mercaptoputilato) de trimetilolpropano.
- 13.- La composición de tiol-(met)acrilato curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el compuesto (met)acrilado se selecciona de (met)acrilatos de (poli)uretanos, (met)acrilatos (poli)ésteres, (met)acrilatos de (poli)éter, (met)acrilatos de epoxi y/o (met)acrílicos (met)acrilados.
- 14.- La composición de tiol-(met)acrilato curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que

comprenden de 10 ppm a 5% en peso de compuestos (i), de 10 ppm a 30% en peso de compuestos (ii), de 10 ppm a 10% en peso de compuestos (iii), de 1 a 70% en peso de compuestos (v) y de 30 a 99% en peso de compuestos (vi).

5 15.- La composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la relación de compuestos (vi) a compuestos (v) es de 95:5 a 30:70.

16.- El uso de una composición curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, para hacer tintas, composiciones de recubrimiento, adhesivos, para hacer objetos 3D y para hacer máscaras de soldadura y uñas de gel.