

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 377**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2014 PCT/EP2014/072726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067478**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014 E 14789247 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 3066161**

54 Título: **Recubrimientos para uso como adhesivos**

30 Prioridad:

05.11.2013 EP 13191636

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**WALTHER, BURKHARD;
FEICHTENSCHLAGER, BERNHARD;
WÖLFLE, HEIMO;
BRUCHMANN, BERND y
SMEETS, ALFONS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 642 377 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

Recubrimientos para uso como adhesivos

La invención se refiere a recubrimientos con buenas propiedades, obtenibles mediante adición de grupos mercapto a acrilatos y/o curado por radiación, procedimiento para su fabricación y su uso.

5 Los recubrimientos obtenibles mediante curado por radiación son conocidos desde hace tiempo. Es una desventaja de tales recubrimientos que la presencia de oxígeno durante el curado perturba la polimerización por radicales, de modo que los mejores resultados de curado requieren por regla general un curado bajo gas inerte. Además, en zonas donde no pueden inducirse radicales por luz (UV) con ayuda de un fotoiniciador, no tiene lugar el curado o a lo sumo tiene lugar en baja proporción, por consiguiente denominadas zonas de sombra.

10 Esto puede ser solucionado mediante otro mecanismo de curado, adicional al curado por radiación.

A partir del documento US 6.551.710 B1 se conoce la reacción de acrilatos curables por radiación con compuestos que contienen grupos tiol.

15 Es una desventaja de estos sistemas que las masas de recubrimiento son aplicadas desde disolventes y con ello exhiben un elevado valor de VOC, y que las mezclas de compuesto curable por UV y componente de di- y politiol son mezclados mutuamente para la reacción inmediata y con ello no poseen ninguna capacidad de almacenamiento.

Las mezclas reactivas de acrilatos y compuestos tiol son conocidas también a partir del documento EP 1275668. También aquí las mezclas son colocadas para la reacción inmediata, no se prevé un almacenamiento y capacidad de almacenamiento.

20 A.K. O'Brian, N.B. Cramer, C.N. Bowman, describen en "Oxygen inhibition in Thiol-Acrylat Photopolymerizations", J. Polym. Sci., parte A: Polym. Chem. 2006, 44, 2007-2014 la influencia de la presencia de oxígeno (O₂) en la copolimerización de acrilatos con tioles en ausencia de disolvente. Los tioles con altas funcionalidades conducen, para la misma concentración de funcionalidades de tiol, a una polimerización más rápida lo cual hace aún más difícil la estabilización del sistema.

25 Como un sistema de recubrimiento que permanece ampliamente libre de influencia por la presencia de oxígeno en el curado, se conocen las resinas de epoxi de dos componentes. Sin embargo, estas requieren para el curado de aminas frecuentemente tóxicas y reaccionan a bajas temperaturas sólo muy lentamente.

Para disminuir una reacción entre compuestos tiol y sistemas que contienen enlaces dobles, según la enseñanza del documento US 5.459.173 es necesario estabilizar estos.

30 El documento WO 2012/126695 describe mezclas estables al almacenamiento de poliácrlatos y polítioles. Las mezclas descritas exhiben una satisfactoria estabilidad al almacenamiento, sin embargo la adherencia de los recubrimientos obtenidos a las superficies, es muy baja.

35 A partir del documento WO 2005/057286 se conocen α -(1'-hidroxialquil)acrilatos, que son obtenidos por la reacción de di- o poliácrlatos con aldehídos o di- o polialdehídos con monoacrilatos. Este tipo de reacción es conocido también como la reacción de Baylis-Hillman. Estos productos son curables mediante curado por radiación o mediante reacción con isocianatos en una reacción de curado dual.

A partir del documento WO 2011/141424 se conocen polímeros (S) ramificados que exhiben grupos hidroxilo y grupos acrilato con grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato, que son obtenibles por reacción de por lo menos un compuesto (A) carbonílico, elegido de entre el grupo consistente en

40 - compuestos (Ax) carbonílico con más de dos grupos carbonilo y,
- compuestos (A2) dicarbonílicos con exactamente dos grupos carbonilo, en los que los grupos carbonilo tanto en (A2) como también en (Ax) son elegidos en cada caso independientemente uno de otro de entre el grupo consistente en

- grupos aldehído y

45 - grupos ceto

y

por lo menos un compuesto (B) de acrilato, elegido de entre el grupo consistente en

- compuestos de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato y
- compuestos (B2) de diacrilato,

con la condición de que el promedio de funcionalidad de los compuestos (A) que contienen grupos carbonilo y/o el promedio de funcionalidad de los compuestos (B) que contienen grupos acrilato es mayor a 2.

5 Así mismo se manifiesta el curado de tales polímeros mediante curado por radiación o curado dual.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición masas para recubrimiento, que curen también a bajas temperaturas por reacción mutua de los componentes y dar como resultado recubrimientos con buenas propiedades.

El objetivo fue logrado mediante masas para recubrimiento que contienen

- 10 - por lo menos un compuesto (S) con por lo menos dos grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato,
- opcionalmente por lo menos un compuesto (S1) con un grupo α -(1'-hidroxialquil)acrilato,
- por lo menos un compuesto (C), que porta por lo menos dos grupos tiol,
- opcionalmente por lo menos un diluyente (D) de reactivos con un promedio aritmético de masa molecular M_n de menos de 1.000 g/mol, el cual exhibía por lo menos dos grupos (met)acrilato,
- 15 - opcionalmente por lo menos un catalizador (E2), que tenía la capacidad de acelerar la adición de grupos tiol a grupos acrilato, y
- opcionalmente por lo menos un fotoiniciador (F).

20 Se presenta como ventaja de las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención, que pueden usarse como recubrimientos de barniz, masas para sellado, masas protectoras contra la corrosión y/o como adhesivos con elevada adhesividad y baja temperatura de curado.

En particular las masas para recubrimiento se definen como en las reivindicaciones 2 a 13, su uso como recubrimiento como se define en la reivindicación 14, procedimiento para su fabricación como se define en la reivindicación 15 y procedimiento para su curado como se define en la reivindicación 16. entre los compuestos (S) que portan grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato, se diferencia entre aquellos compuestos (S1), que portan exactamente un grupo α -(1'-hidroxialquil)acrilato, por consiguiente son obtenibles mediante reacción de un monoacrilato con un compuesto monocarbonílico (véase abajo), compuestos (S2) con por lo menos dos grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato, obtenibles mediante reacción de un acrilato con dos o más grupos funcionales con compuestos monocarbonílicos o mediante reacción de compuestos con exactamente un grupo acrilato y compuestos con por lo menos dos grupos carbonilo (véase abajo) y compuestos (Sz), que son obtenibles mediante reacción de un compuesto con por lo menos dos grupos acrilato y compuestos con por lo menos dos grupos carbonilo.

35 Al respecto, los compuestos (S1) actúan como monómeros de bajo peso molecular en las masas de recubrimiento, que contribuyen a la construcción deseada de peso molecular y con ello a la disminución de la volatilidad de los componentes individuales en el sistema, pero no al entrecruzamiento, mientras (S2) y (Sz) por su funcionalidad de por lo menos 2, referida a los enlaces dobles activados, conducen a un entrecruzamiento en el recubrimiento.

Por regla general, en comparación con los compuestos (Sz), los compuestos (S2) no son ningún polímero.

40 Los compuestos (S) adecuados pueden portar uno o varios, por ejemplo 1 a 10, preferiblemente 1 a 6, de modo particular preferiblemente 1 a 4, de modo muy particular preferiblemente 2 a 4 y en particular 3 a 4 grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato. Puede ser también una mezcla de compuestos, que exhibe entonces en promedio estadístico la funcionalidad requerida. El promedio de funcionalidad requerida en relación con los grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato debería al respecto ser mayor a 1, preferiblemente estar en promedio entre 1,1 y 10, de modo particular preferiblemente entre 1,1 y 8, de modo muy particular preferiblemente entre 1,3 y 8 y en especial entre 1,3 y 6.

45 El peso molecular numérico medio M_n de estos compuestos (S), determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como agente de elución y polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar, puede ser por ejemplo de hasta 5.000, preferiblemente de 200 a 3.000, de modo particular preferiblemente entre 250 y 2.000 y en particular entre 300 y 1.500 g/mol.

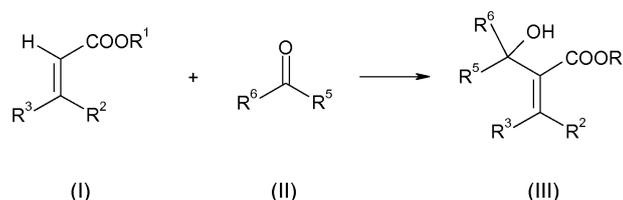
La polidispersidad (cociente del peso molecular numérico medio M_n y promedio ponderado de peso molecular M_w) de los compuestos (S) es por regla general de 1,1 a 30, preferiblemente 1,2 a 20, de modo particular preferiblemente 1,2 a 15, de modo muy particular preferiblemente a 10. En especial, la polidispersidad puede ser de 5 y concretamente 3.

- 5 En el Analytiker Taschenbuch, volumen 4, páginas 433 a 442 Berlín 1984 se describe el procedimiento para la determinación de la polidispersidad.

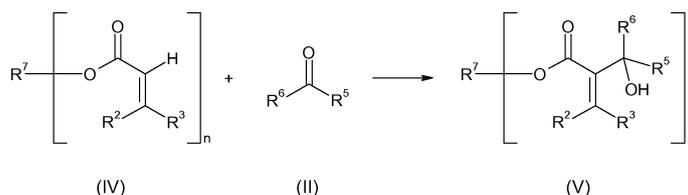
Son ejemplos de tales α -(1'-hidroxialquil)acrilatos (S) los compuestos que son obtenibles mediante reacción de un acrilato con uno o varios grupos funcionales con un compuesto carbonílico con uno o varios grupos funcionales.

Son ejemplos de los compuestos carbonílicos los aldehídos o cetonas, preferiblemente aldehídos.

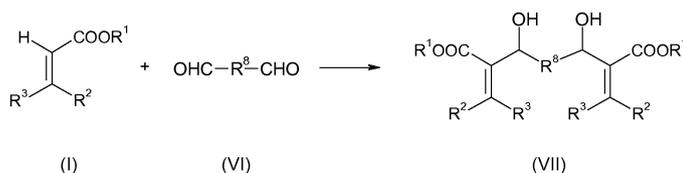
- 10 Los compuestos (S1) son obtenibles mediante reacción de un acrilato monofuncional (I) con un compuesto carbonílico monofuncional (II).



Los compuestos (S2) son obtenibles mediante reacción de un acrilato di- o polifuncional (IV) con un compuesto carbonílico monofuncional (II).



- 15 Otros compuestos (S2) son obtenibles mediante reacción de un acrilato monofuncional (I) con un compuesto carbonílico di- o polifuncional (VI).



en donde

- 20 R^1 , R^2 y R^3 son independientemente uno de otro alquilo $C_1 - C_{18}$, o alquilo $C_2 - C_{18}$, alqueno $C_2 - C_{18}$, arilo $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ interrumpidos dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar los radicales mencionados sustituidos en cada caso con arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

- 25 R^2 y/o R^3 son adicionalmente hidrógeno, alcoxi $C_1 - C_{18}$ o $-\text{COOR}^4$ dado el caso sustituidos por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

R^2 puede formar adicionalmente junto con R^1 un anillo, en este caso R^2 puede significar un grupo carbonilo, de modo que los grupos COOR^1 y R^2 forman conjuntamente un grupo anhídrido de ácido $-(\text{CO})-\text{O}-(\text{CO})-$,

R^4 tiene el mismo significado que el citado para R^1 , sin embargo puede ser diferente de este,

- 30 R^5 y R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo $C_1 - C_{18}$, o alquilo $C_2 - C_{18}$, alqueno $C_2 - C_{18}$, arilo $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ dado el caso interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar los radicales mencionados sustituidos en cada caso con arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, o pueden formar conjuntamente un anillo,

n es un número entero positivo de 2 a 10,

R⁷ es un radical orgánico con n valencias con 1 a 50 átomos de carbono, que puede ser no sustituido o estar sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo, y/o puede exhibir uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O-

R⁸ significa arileno C₆-C₁₂, cicloalqueno C₃-C₁₂, alqueno C₁-C₂₀ no sustituidos o sustituidos con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo, o alqueno C₂-C₂₀ interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O o un enlace sencillo.

Al respecto significan

alquilo C₁ - C₁₈ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α-dimetilbencilo, benzhidrilo, p-toluilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 2-hidroxi-2,2-dimetiletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo,

alcoxi C₁ - C₁₈ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propiloxi, iso-propiloxi, n-butiloxi, iso-butiloxi, sec.-butiloxi, tert.-butiloxi, 6-hidroxi-1,4-dioxohexilo, 9-hidroxi-1,4,7-tri-oxononilo, 12-hidroxi-1,4,7,10-tetraoxododecilo, 6-metoxi-1,4-dioxohexilo, 9-metoxi-1,4,7-tri-oxononilo, 12-metoxi-1,4,7,10-tetraoxododecilo, 6-etoxi-1,4-dioxohexilo, 9-etoxi-1,4,7-trioxononilo, 12-etoxi-1,4,7,10-tetraoxododecilo, 8-hidroxi-1,5-dioxooctilo, 12-hidroxi-1,5,9-trioxooctilo, 16-hidroxi-1,5,9,13-tetraoxohexadecilo, 8-metoxi-1,5-dioxooctilo, 12-metoxi-1,5,9-trioxooctilo, 16-metoxi-1,5,9,13-tetraoxohexadecilo, 8-etoxi-1,5-dioxooctilo, 12-etoxi-1,5,9,13-tetraoxohexadecilo, 10-hidroxi-1,6-dioxodecilo, 15-hidroxi-1,6,11-trioxopentadecilo, 10-metoxi-1,6-dioxodecilo, 15-metoxi-1,6,11-trioxopentadecilo, 10-etoxi-1,6-dioxodecilo o 15-etoxi-1,6,11-trioxopentadecilo,

alquilo C₂ - C₁₈ dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, por ejemplo 5-hidroxi-3-oxa-pentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxa-octilo, 11-hidroxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-hidroxi-4-oxa-heptilo, 11-hidroxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-hidroxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-hidroxi-5-oxa-nonilo, 14-hidroxi-5,10-oxa-tetradecilo, 5-metoxi-3-oxa-pentilo, 8-metoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-metoxi-4-oxa-heptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-metoxi-5-oxa-nonilo, 14-metoxi-5,10-oxa-tetradecilo, 5-etoxi-3-oxa-pentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-etoxi-4-oxa-heptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonilo o 14-etoxi-5,10-dioxa-tetradecilo.

El número de átomos de oxígeno y/o de azufre y/o de grupos imino no está limitado. Por regla general no son más de 5 en el radical, preferiblemente no más de 4 y de modo muy particular preferiblemente no más de 3.

Además, entre los heteroátomos se encuentran por regla general por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente por lo menos dos.

Los grupos imino sustituidos o no sustituidos pueden ser por ejemplo imino, metilimino, iso-propilimino, n-butilimino o tert-butilimino.

Además significan

alqueno C₂ - C₁₈ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo vinilo, 1-propenilo, alilo, metalilo, 1,1-dimetilalilo, 2-butenilo, 2-hexenilo, octenilo, undecenilo, dodecenilo, octadecenilo, 2-fenilvinilo, 2-metoxivinilo, 2-etoxivinilo, 2-metoxialilo, 3-metoxialilo, 2-etoxialilo, 3-etoxialilo o 1- o 2-

R⁸ es preferiblemente arileno C₆-C₁₂ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo, cicloalquileo C₃-C₁₂ o alquileo C₁-C₂₀ o alquileo C₂-C₂₀ interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O o un enlace sencillo, de modo particular preferiblemente alquileo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo o un enlace sencillo y de modo muy particular preferiblemente alquileo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo.

Son ejemplos de compuestos (I) metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, n-propiléster de ácido acrílico, iso-propiléster de ácido acrílico, n-butiléster de ácido acrílico, sec-butiléster de ácido acrílico, tert-butiléster de ácido acrílico, 2-etilhexiléster de ácido acrílico, 2-hidroxietilacrilato, 5-hidroxi-3-oxa-pentilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 6-hidroxihexilacrilato, dihidrodiciclopentadienilacrilato, norbornilacrilato, ciclohexilacrilato, ciclopentilacrilato, ciclododecilacrilato, fenilacrilato, metiléster de ácido crotonico, etiléster de ácido crotonico, anhídrido maleico, dimetiléster de ácido maleico, dietiléster de ácido maleico, di-n-butiléster de ácido maleico, dimetiléster de ácido fumárico o dietiléster de ácido fumárico.

Son compuestos (I) preferidos metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, n-propiléster de ácido acrílico, iso-propiléster de ácido acrílico, n-butiléster de ácido acrílico, sec-butiléster de ácido acrílico, tert-butiléster de ácido acrílico, 2-etilhexiléster de ácido acrílico.

Son compuestos (I) preferidos de modo particular metiléster de ácido acrílico, etiléster de ácido acrílico, n-butiléster de ácido acrílico y 2-etilhexiléster de ácido acrílico.

Son ejemplos de compuestos (II) formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, heptanal, nonanal, ciclopentilaldehído, ciclohexilaldehído, benzaldehído, 3-clorobenzaldehído, 4-clorobenzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, 3-metoxibenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, fenilacetalddehído, salicilaldehído, cloroalhidrato, 4-dimetilaminobenzaldehído, furfural, 2-nitrobenzaldehído, vainillina, anisalaldehído, cinamalaldehído, piridincarbalddehído, hidroxipivalinaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído, trimetilolacetalddehído, acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, metilvinilcetona, iso-butilmetilcetona, acetofenona, propiofenona, benzofenona, ciclopentanona, ciclohexanona o ciclododecanona.

Son compuestos (II) preferidos los aldehídos listados, de modo particular se prefieren formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, benzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, hidroxipivalaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído y trimetilolacetalddehído, de modo muy particular se prefieren formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, benzaldehído y dimetilolbutiraldehído y en particular formaldehído y acetaldehído.

Representa una forma preferida de realización de la presente invención, usar como compuesto (II) un aldehído aromático, de modo particular preferiblemente benzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído y 4-hidroxibenzaldehído y de modo muy particular preferiblemente benzaldehído. Se prefiere en particular esta forma de realización entonces cuando las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención debieran ser usadas para adhesivos.

Para la preparación de productos de Baylis-Hillman que no tienen puentes de éter es ventajoso usar aldehídos en forma libre, es decir reprimir la formación de formales de estos aldehídos de la fórmula (R⁵-CHO)_w, en la que w es un número positivo entero, mediante el uso de aldehídos adecuados o bien la elección de disolventes adecuados. Mientras en el documento US 5.380.901 debido al uso de paraformaldehído o para-formaldehído/DMSO, en el cual no se suprime la formación de formales, se obtienen de manera consistente sistemas que tienen puentes de éter, es ventajoso usar aldehídos con una elevada proporción de formales pequeños, por ejemplo w ≤ 20, preferiblemente w ≤ 10 y de modo particular preferiblemente w ≤ 5.

Respecto a la cantidad total de aldehído, la proporción de estos formales de molécula pequeña debería ser por ejemplo por lo menos 50 %, preferiblemente por lo menos 60 %, de modo particular preferiblemente por lo menos 70 % y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 80 %.

En el caso del formaldehído esto se alcanza por ejemplo mediante el uso del formaldehído en forma de soluciones acuosas, a no más del 49 % y preferiblemente hasta 37 %.

Con estas medidas es posible reprimir la cantidad de productos de Baylis-Hillman con puente de éter. Esta cantidad es determinada como fracción molar de equivalente de aldehído en formación de puente de éter (-CHR⁵-

O-CHR⁵ de la suma de los productos Baylis-Hillman, por consiguiente formaciones de puente de éter y grupos -CHR⁵OH terminales.

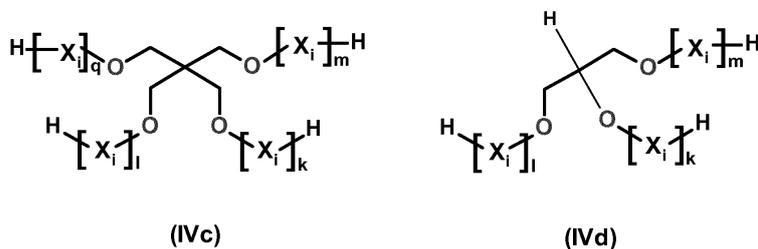
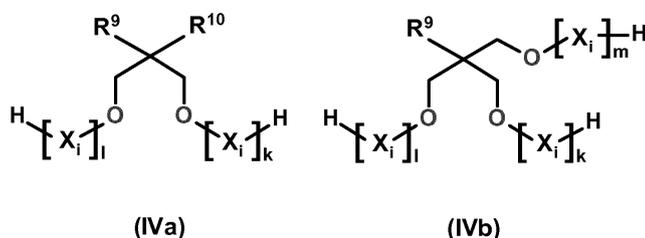
Con ello, las formaciones de puente de éter corresponden a 2 equivalentes mol de aldehído R⁵-CHO, mientras los grupos -CHR⁵OH terminales corresponde a un equivalente mol de aldehído.

- 5 La determinación de la cantidad de los grupos puede ocurrir por ejemplo mediante espectroscopía RMN. En el caso de formaldehído, manifiesta en espectros ¹H-RMN en CDCl₃ los grupos CH₂-O-CH₂ como singlete o singlete escindido por acoplamiento de alilo a aproximadamente δ=4,22 ppm (véase US 5.380.901) y los grupos CH₂OH a aproximadamente 4,30 ppm o en espectros ¹³CRMN en CDCl₃ los grupos CH₂-O-CH₂ a aproximadamente δ=68,7 ppm y los grupos CH₂OH a aproximadamente 62,0 ppm.
- 10 Mediante las medidas de acuerdo con la invención descritas anteriormente, de uso de aldehídos con una baja fracción de formales puede reducir la cantidad de formaciones de puente de éter por regla general a 50 % o menos, preferiblemente a 40 % o menos, de modo particular preferiblemente a no más de 33 %, de modo muy particular preferiblemente a no más de 25 % y en particular a no más de 15 %.

- 15 Por el contrario, la fracción de formación de puente de éter en el diacrilato de silicona presentado en US 5.380.901 columna 5 con n=2 y 95 % x=-CH₂OH (US 5.380.901, columna 5, fila 57-59) es de aproximadamente 69 %. Una fracción mayor de grupos OH terminales es sin embargo ventajosa en el curado dual para la reacción con grupos reactivos frente a OH.

- 20 Son ejemplos de compuestos (IV) etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioladiacrilato, 1,3-propanodioladiacrilato, 1,4-butanodioladiacrilato, 1,3-butanodioladiacrilato, 1,5-pentanodioladiacrilato, 1,6-hexanodioladiacrilato, 1,8-octanodioladiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanodiacrilato, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodioladiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, ditrimetilolpropanopenta- o -hexaacrilato, pentaeritritoltri- o -tetraacrilato, glicerín di- o -triacrilato, así como di- y poli(acrilatos de alcoholes de azúcar, como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritolritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, o de poliesterpolioles, polieteroles, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2.000 g/mol, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1.178 g/mol, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 898 g/mol, así como uretanacrilatos o policarbonatacrlatos.
- 25

Otros ejemplos son acrilatos de compuestos de la fórmula (IVa) a (IVc),



- 30 en las que

R⁹ y R¹⁰ son independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁ - C₁₈,

k, l, m, q representan independientemente uno de otro en cada caso un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 5 y de modo particular preferiblemente 1 a 3 y

- 35 cada X_i para i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q puede ser elegido, independientemente uno de otro, de entre los grupos -CH-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferiblemente de entre los grupos -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y de modo particular preferiblemente -CH₂-CH₂-O-,

en los que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

Preferiblemente, al respecto son acrilatos de neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolmetano o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos y en particular exclusivamente etoxilados de una a 20 veces y de modo particular preferiblemente de tres a 10 veces.

- 5 Son compuestos (IV) preferidos etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, poliesterpoliolacrilatos, polieterolacrilatos y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

- 10 Son compuestos preferidos de modo particular 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato y triacrilato de trimetilolpropano etoxilados de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

- 15 Los poliesterpolioles son conocidos por ejemplo de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pp. 62 a 65. Preferiblemente se usan poliesterpolioles que son obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la preparación de los poliesterpolioles pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes de bajo peso molecular, o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, o heterocíclicos y dado el caso ser, por ejemplo sustituidos con átomos de halógeno y/o insaturados. Como ejemplos de ello se mencionan:

- 20 Ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación así como se usan derivados que pueden formar ésteres, como anhídridos o dialquilésteres, por ejemplo alquil C₁-C₄-ésteres, preferiblemente metil-, etil- o n-butilésteres, de los ácidos mencionados. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH₂)_y-COOH, en la que y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, de modo particular preferiblemente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

- 30 Como alcoholes polivalentes entran en consideración para la preparación de los poliesteroles 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2.000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1.178, poli-1,2-propanodiol con una masa molar entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 458, neopentilglicol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol.

- 40 Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol.

Además entran en consideración también policarbonato-dioles, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los poliesterpolioles.

- 45 Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, en los que son homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente son productos de adición de lactonas que exhiben grupos hidroxilo terminales, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un radical alquilo C₁ a C₄. Son ejemplos ε-caprolactona, β-propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftalénico o pivalolactona así como sus mezclas. Son compuestos iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes constituyentes para los poliesterpolioles. Se prefieren de modo particular los correspondientes polimerizados de ε-caprolactona. También pueden usarse poliesterdioles o polieterdioles de bajo peso molecular, como iniciadores para la preparación de los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden también usarse los

correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

El compuesto (VI) es por lo menos un, preferiblemente exactamente un compuesto carbonílico polifuncional, preferiblemente difuncional, en especial una dicetona o dialdehído, muy en especial un dialdehído.

- 5 Entre los dialdehídos se prefieren de modo particular aquellos que en el átomo de carbono en posición α respecto a la función aldehído, no exhiben ningún átomo de hidrógeno que pueda ser sustraído con la base usada.

Son ejemplos de compuestos (VI) glioxal, malonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, capronaldehído, furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído, de modo particular se prefieren glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

- 10 Son imaginables también condensados de formaldehído por ejemplo como novolacas y lignina con grupo funcional carbonilo.

Representa una forma preferida de realización de la presente invención, usar como compuesto (VI) un aldehído aromático, de modo particular preferiblemente ftalaldehído, isoftalaldehído o tereftalaldehído y de modo muy particular preferiblemente tereftalaldehído. Esta forma de realización es preferida en particular entonces cuando las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención deberían ser usadas para adhesivos.

- 15 Además, se prefieren compuestos de la fórmula (V) en los cuales n es por lo menos 3 y preferiblemente 3 o 4. De modo muy particular se prefieren aquellos compuestos en los cuales el radical R^7 se deriva de trimetilolpropano o pentaeritritol, dado el caso alcoxilado. Debido a la presencia simultánea de grupos acrilato e hidroxil, estos compuestos exhiben una conveniencia particularmente buena para el curado dual.

- 20 Para la preparación del componente (Sz) es necesario que reaccione por lo menos un compuesto carbonílico difuncional (A2) y/o por lo menos un compuesto (Ax) carbonílico más que difuncional con por lo menos un compuesto de acrilato difuncional (B2) y/o por lo menos un compuesto de acrilato (By) más que difuncional.

Las siguientes posibilidades de reacción conducen a los componentes (Sz) de acuerdo con la invención:

- 1) por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (B2),
- 25 - 2) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (By),
- 3) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (B2),
- 4) por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (By),
- 5) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (By) y por lo menos un compuesto (A2),
- 6) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (By) y por lo menos un compuesto (B2),
- 30 - 7) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (B2) y por lo menos un compuesto (A2),
- 8) por lo menos un compuesto (By) y por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (B2),
- 9) por lo menos un compuesto (Ax) y por lo menos un compuesto (By) y por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (B2).

- 35 Entre estas se prefieren las posibilidades 4), 8) y 1) de reacción, de modo particular se prefiere la posibilidad 8) de reacción, en la cual reaccionan mutuamente por lo menos un compuesto (By) y por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (B2).

Presenta una forma de realización preferida de la presente invención, preparar compuestos (Sz) de acuerdo con la posibilidad 1) de reacción, en la cual reaccionan mutuamente por lo menos un compuesto (A2) y por lo menos un compuesto (B2).

- 40 El por lo menos un compuesto (Ax) carbonílico con más de dos grupos carbonilo exhibe en promedio estadístico más de dos grupos carbonilo, preferiblemente por lo menos 3, de modo particular preferiblemente 3 a 6, de modo muy particular preferiblemente 3 a 5, en particular 3 a 4 y en especial 3.

Al respecto, puede ser por lo menos uno, por ejemplo uno a cuatro, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un compuesto (Ax).

- 45 Al respecto, los grupos carbonilo son elegidos de entre el grupo consistente en

- grupos aldehído

- grupos ceto,

preferiblemente son cetonas más de difuncionales o aldehídos más de difuncionales, de modo particular preferiblemente son compuestos que exhiben exclusivamente grupos aldehído.

- 5 Al respecto, estos grupos funcionales pueden estar unidos mutuamente de cualquier forma, por ejemplo mediante grupos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o heteroaromáticos o combinaciones de ellos, preferiblemente por grupos aromáticos o alifáticos.

10 Son compuestos (Ax) preferidos por ejemplo compuestos aromáticos sustituidos con tres grupos aldehído, como 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-bencenotrialdehído, 2,4,6-piridinotrialdehído, o productos de hidroformilación de alcanopolienos con un número correspondiente de enlaces dobles C=C, preferiblemente alcanotrienos. El número promedio de los grupos aldehído en la mezcla es controlable mediante el número de enlaces dobles C=C y la hidroformilación. Por ejemplo en WO 98/28252 se describen tales productos, allí en particular en la página 3, fila 36 a página 11, fila 44 así como en los ejemplos 1 a 9 allí descritos.

Un compuesto (Ax) preferido de modo particular es 1,3,5-becenotrialdehído.

- 15 Como materiales de entrada para la reacción se usan opcionalmente por lo menos uno, por ejemplo uno a cuatro, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un compuesto carbonílico difuncional (A2) con la condición anterior.

Los grupos reactivos del compuesto (A2) dicarbonílico con exactamente dos grupos carbonilo son elegidos de entre el grupo consistente en

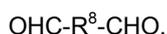
20 - grupos (A2a) aldehído y

- grupos (A2b) ceto.

Entre los compuestos (A2) se prefieren dicetonas y dialdehídos, de modo particular preferiblemente el compuesto (A2) es un dialdehído.

- 25 Preferiblemente en el compuesto (A2) los dos grupos carbonilo están unidos uno a otro por un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.

Preferiblemente los dialdehídos como compuestos (A2) son compuestos de la fórmula (VI)



como se citó anteriormente.

- 30 Los compuestos (A2) preferidos son glioxal, malondialdehído, succinaldehído, glutaraldehído, capronaldehído, furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído, de modo particular se prefieren glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

35 Representa una forma preferida de realización de la presente invención, usar como compuesto (A2) un aldehído aromático, de modo particular preferiblemente ftalaldehído, isoftalaldehído o tereftalaldehído y de modo muy particular preferiblemente tereftalaldehído. Esta forma de realización es en particular preferida entonces cuando las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención debieran ser usadas para aditivos.

El por lo menos un compuesto de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato exhibe en promedio estadístico más de dos grupos acrilato, preferiblemente por lo menos 3, de modo particular preferiblemente 3 a 8, de modo muy particular preferiblemente 3 a 6, en particular 3 a 4 y en especial 3.

- 40 Al respecto, puede ser por lo menos uno, por ejemplo uno a cuatro, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un compuesto (By).

45 Los compuestos de acrilato (By) corresponden a los compuestos de la fórmula (IV) descritos anteriormente, con valores para n de por lo menos 3. Al respecto, pueden ser por ejemplo ésteres de ácido acrílico con polialcoholes, como polioles, polieteroles, poliesteroles o poliacrilatopolioles, con la correspondiente funcionalidad. Con ello, pueden ser compuestos (By) adecuados los polieteracrilatos, poliesteracrilatos, poliacrilatoles con grupo acrílico o uretanacrilatos con la funcionalidad deseada mayor a 2.

Al respecto, preferiblemente son acrilatos de neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano o

pentaeritritol etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos, de una a veinte veces, y de modo particular preferiblemente tres a diez veces, y en particular exclusivamente etoxilados.

5 Son compuestos (B2) preferidos etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato y 1,6-hexanodioldiacrilato, son compuestos (By) preferidos trimetilolpropanotriacrilato, glicerintriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

10 Son compuestos (B2) preferidos de modo particular 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, y son compuestos (By) preferidos de modo particular glicerintriacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

Como otros materiales de partida pueden usarse opcionalmente por lo menos uno, por ejemplo uno a cuatro, preferiblemente uno a tres, de modo particular preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un acrilato (B2) difuncional.

Estos son por ejemplo los compuestos de la fórmula (IV) descritos anteriormente con $n=2$.

15 Los compuestos (B2) de diacrilato son cualquier acrilato difuncional, preferiblemente son diacrilatos de alcanodiolos o cicloalcanodiolos así como polialquilenglicoles de bajo peso molecular, preferiblemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles, o - aunque menos preferiblemente - acrilamidas difuncionales de diaminas, preferiblemente de diaminas lineales o ramificadas alifáticas o cicloalifáticas.

20 Preferiblemente los compuestos (B2) son aquellos con un peso molecular inferior a 400 g/mol, de modo particular preferiblemente compuestos estructuralmente uniformes, es decir aquellos que no exhiben distribución significativa de peso molecular.

Los alcanodiolos pueden ser preferiblemente etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-pentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-propanodiol o 2-metil-1,3-propanodiol.

25 Los cicloalcanodiolos pueden ser preferiblemente 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

Los polialquilenglicoles pueden ser preferiblemente polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poli-THF o poli-1,3-propanodiol. De modo particular se prefieren polietilenglicoles o polipropilenglicoles como mezclas de los isómeros.

30 Entre los polialquilenglicoles se prefieren los di- a pentámeros.

Las diaminas son preferiblemente diaminas lineales o ramificadas alifáticas o cicloalifáticas primarias y/o secundarias, como por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,2- o 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano o piperazina.

35 De modo particular son diacrilatos (B2) preferidos etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,3-butanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, dietilenglicoldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, tripropilenglicoldiacrilato, N,N'-bisacriloil-1,2-diaminoetano, N,N'-bisacriloil-1,6-diaminohexano o N,N'-bisacriloil-piperazina.

40 De modo muy particular son compuestos preferidos 1,4-butanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato y tripropilenglicoldiacrilato.

La ejecución de la reacción de Baylis-Hillman es de por sí conocida por los expertos y objetivo de varios resúmenes de la literatura.

La reacción puede ser ejecutada a una temperatura entre 0 °C y 100 °C, preferiblemente 20 a 80 °C y de modo particular preferiblemente 25 °C a 60 °C.

45 Para llevar las cetonas a reacción puede ser necesario aplicar elevada presión.

Como catalizador (E1) para la preparación de los productos de adición de Baylis-Hillman, la mayoría de las veces se usa una amina terciaria o fosfina, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, etil-di-iso-propilamina, metil-di-iso-propilamina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 4-dimetilaminopiridina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU),

pirrocolina, quinuclidina, 3-hidroxiquinuclidina, quinidina, trimetilfosfina, trietilfosfina, tri-n-butilfosfina, dimetilfenilfosfina y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), quinuclidina y 3-hidroxiquinuclidina, de modo particular se prefieren preferiblemente 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octan (DABCO) y 3-hidroxiquinuclidina.

- 5 El catalizador es usado por regla general en cantidades de 1 a 100 mol % respecto a los grupos acilo, preferiblemente 2 - 50, de modo particular preferiblemente 3 - 40 y de modo muy particular preferiblemente 5 - 30 mol %.

10 La catálisis de la adición puede ocurrir de manera homogénea o de manera heterogénea con un catalizador unido a un soporte. En una forma preferida de realización se elimina el catalizador (E) después de la adición nuevamente de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante intercambio iónico, neutralización o extracción.

Además es posible, adicionalmente a los catalizadores mencionados de amina o fosfina, usar por lo menos un cocatalizador en cantidades de hasta 5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3, de modo particular preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, los cuales pueden ser alcoholes o fenoles. Los fenoles son, aparte de fenol, preferiblemente aquellos fenoles que portan por lo menos una cadena alquilo en el anillo aromático.

- 15 Son fenoles preferidos los alquilfenoles, por ejemplo o-, m- o p-cresol (metilfenol), 2-tert.-butil-4-metilfenol, 6-tert.-butil-2,4-dimetil-fenol, 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol, 2-tert.-butilfenol, 4-tert.-butilfenol, 2,4-di-tert.-butilfenol, 2-metil-4-tert.-butilfenol, 4-tert.-butil-2,6-dimetilfenol, o 2,2'-metilen-bis-(6-tert.-butil-4-metilfenol), 4,4'-oxidifenilo, 3,4-metilendioxidifenol (sesamol), 3,4-dimetilfenol, Hidroquinona, catecol (1,2-dihidroxibenceno), 2-(1'-metilciclohex-1'-il)-4,6-dimetilfenol, 2- o 4-(1'-fenil-et-1'-il)-fenol, 2-tert-butil-6-metilfenol, 2,4,6-tris-tert-butilfenol, 2,6-di-tert.-butilfenol, 2,4-di-tert.-butilfenol, 4-tert.-butilfenol, dodecilfenol, undecilfenol, decilfenol, nonilfenol [11066-49-2], octilfenol [140-66-9], 2,6-dimetilfenol, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol C, bisfenol S, 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A, 2,6-di-tert-butil-p-cresol, Koresin® la compañía BASF SE, metiléster de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoico, 4-tert-butilcatecol, 2-hidroxibencilalcohol, 2-metoxi-4-metilfenol, 2,3,6-trimetilfenol, 2,4,5-trimetilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2-isopropilfenol, 4-isopropilfenol, 6-isopropil-m-cresol, n-octadecil-β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 1,3,5,-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5,-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxietil-isocianurato, 1,3,5-tris-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-tert-butilbencil)-isocianurato o pentaeritritol-tetrakis-[β-(3,5,-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato], 2,6-di-tert.-butil-4-dimetilaminometilfenol, 6-iso.-butil-2,4-dinitrofenol, 6-sec.-butil-2,4-dinitrofenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 y 1425 de la compañía BASF, octadeciléster del ácido 3-(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propiónico, hexadeciléster del ácido 3-(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)-propiónico, octiléster del ácido 3-(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propiónico, 3-tia-1,5-pentanodiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propionato], 4,8-dioxa-1,11-undecanodiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propionato], 4,8-dioxa-1,11-undecanodiol-bis-[(3'-tert.-butil-4'-hidroxi-5'-metilfenil)propionato], 1,9-nonanodiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propionato], 1,7-heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propionamida], 1,1-metandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butil-4'-hidroxifenil)propionamida], 3-(3',5'-ditert.-butil-4'-hidroxifenil)propionhidrazida, 3-(3',5'-di-metil-4'-hidroxifenil)propionhidrazida, bis(3-tert.-butil-5-etil-2-hidroxifen-1-il)metano, bis(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxi-fen-1-il)metano, bis[3-(1'-metilciclohex-1'-il)-5-metil-2-hidroxifen-1-il]metano, bis(3-tert.-butil-2-hidroxi-5-metil-fen-1-il)metano, 1,1-bis(5-tert.-butil-4-hidroxi-2-metil-fen-1-il)etano, bis(5-tert.-butil-4-hidroxi-2-metil-fen-1-il)sulfuro, bis(3-tert.-butil-2-hidroxi-5-metil-fen-1-il)sulfuro, 1,1-bis(3,4-dimetil-2-hidroxi-fen-1-il)-2-metilpropano, 1,1-bis(5-tert.-butil-3-metil-2-hidroxi-fen-1-il)-butano, 1,3,5-tris[1'-(3",5"-di-tert.-butil-4"-hidroxi-fen-1"-il)-met-1'-il]-2,4,6-trimetilbenceno, 1,1,4-tris(5'-tert.-butil-4'-hidroxi-2'-metil-fen-1'-il)butano, alcoxifenoles, por ejemplo 2-metoxifenol (guayacol, catecolmonometiléter), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (hidroquinonmonometiléter), mono- o di-tert.-butil-4-metoxifenol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3-hidroxi-4-metoxibencilalcohol, 2,5-dimetoxi-4-hidroxibencilalcohol (siringaalcohol), 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina), 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído (etilvainillina), 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (isovainillina), 1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-etanona (acetovainillona), eugenol, dihidroeugenol, isoeugenol, o tocoferoles, como por ejemplo α-, β-, γ-, δ- y ε-tocoferol, tocol o α--tocoferolhidroquinona.

50 La estequiometría entre grupos acrilato y compuestos carbonílicos es por regla general 1 : 0,05 - 1,5, preferiblemente 1 : 0,1 - 1,3, de modo particular preferiblemente 1 : 0,2 - 1,0 y de modo muy particular preferiblemente 1 : 0,4 - 1,0.

La relación molar de los compuestos (Ax) y (By) más que difuncionales en total a la suma de los compuestos (A2) y (B2) difuncionales es por regla general de 1 : 0 - 5, preferiblemente de 1 : 0,1 a 4, de modo particular preferiblemente de 1 : 0,25 a 3, de modo muy particular preferiblemente de 1 : 0,5 a 2 y en particular 1 : 0,8 - 1,5.

55 La reacción puede ser ejecutada en un disolvente, como disolventes pueden usarse preferiblemente agua, éter de petróleo, ligroina, tolueno, benceno, xileno, tetrahidrofurano (THF), dietiléter, dioxano, o también en la acrilato usado. La reacción puede ser ejecutada también en ausencia de un disolvente.

Si se usa el acrilato como disolvente, entonces la mezcla de reacción que se forma es usada como tal, la cual contiene tanto el acrilato usado como también α -(1'-hidroxialquil)acrilato, purificada o sin separación del acrilato, en la cual el acrilato actúa como diluyente (D) de reactivos.

5 Puede renunciarse a una purificación de la mezcla de reacción, evidentemente puede purificarse la mezcla naturalmente también mediante destilación, arrastre, lavado ácido, alcalino o neutro, filtración o similares.

En una forma preferida de realización, el compuesto carbonílico es usado en relación subestequiométrica con los grupos acrilato, de modo que se obtienen mezclas de reacción que contienen el producto Baylis-Hillman en mezcla con el acrilato usado. Tales mezclas pueden ser usadas de manera ventajosa en masas de recubrimiento para el curado por radiación y/o curado dual.

10 Los polímeros (Sz) según las posibilidades 2) a 9) de reacción listadas anteriormente se distinguen frente a los polímeros obtenibles según la posibilidad 1) de reacción, en que son ramificados mientras los polímeros obtenibles según la posibilidad 1) de reacción, dan como resultado polímeros lineales. Se prefieren los polímeros lineales obtenibles de acuerdo con la posibilidad 1) de reacción.

15 El grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) de un polímero ramificado es calculado como se divulga en H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30-35, véase allí la fórmula (1).

De acuerdo con la fórmula (1) de Frey et al. El grado de ramificación se define como

$$DB [\%] = (D + T) / (D + L + T), \text{ multiplicado por } 100$$

en la que

20 D, T y L son en cada caso la fracción de unidades de monómero que forman ramificación, terminales o lineales incorporadas en el polímero.

Los polímeros ramificados bajo los compuestos (Sz) exhiben por regla general un grado de ramificación de por lo menos 5 %, preferiblemente de por lo menos 10 %, de modo particular preferiblemente de por lo menos 15 %, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 20 % y en particular por lo menos 25 %.

El grado de ramificación es determinado por ejemplo mediante análisis RMN sobre la base de sustancias modelo.

25 Un polímero con una construcción ramificada ideal, sin fracciones lineales exhibe un grado de ramificación de 100 %, se prefieren los polímeros de acuerdo con la invención obtenibles como polímeros ramificados o altamente ramificados con un grado de ramificación de hasta 99,9 %, de modo particular preferiblemente hasta 99 %, de modo muy particular preferiblemente hasta 98 % y en particular hasta 95 %.

30 Los polímeros (Sz) son por regla general de incoloros a color ámbar y se disuelven bien en disolventes como metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilacetamida, éster acético, butilacetato, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona o tolueno.

35 En una forma preferida de realización, los compuestos carbonílicos son usados en relación subestequiométrica con los compuestos que exhiben grupos acrilato, de modo que se obtienen mezclas de reacción que contienen el producto Baylis-Hillman en la mezcla con el acrilato usado. Tales mezclas pueden ser usadas con ventaja en masas para recubrimiento para curado por radiación y/o curado dual.

Compuestos (C) que portan grupos tiol

El compuesto (C) exhibe de acuerdo con la invención por lo menos dos grupos mercapto, preferiblemente dos a 20, de modo particular preferiblemente dos a 15, de modo particular preferiblemente dos a doce, en particular tres a diez y en especial cuatro a seis.

40 Como grupos mercapto o grupos tiol se entienden de acuerdo con la invención grupos -SH, particularmente aquellos que están unidos a átomos de carbono terciario, grupos metino o grupos metileno, de modo particular preferiblemente aquellos que están unidos a grupos metileno.

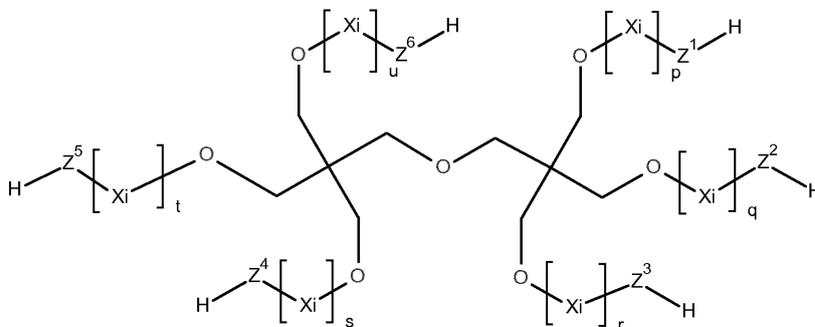
45 Los compuestos (C) preferidos poseen un peso molecular numérico medio M_n de por lo menos 400 g/mol, por regla general no deberían superar un peso molecular M_n de 5.000 g/mol, preferiblemente no superar 4.500, de modo particular preferiblemente no superar 4.000, de modo muy particular preferiblemente no superar 3.500 y en particular no superar 3.000 g/mol.

Mediante el peso molecular indicado es factible mantener tan bajos como es posible la volatilidad y el olor típico de

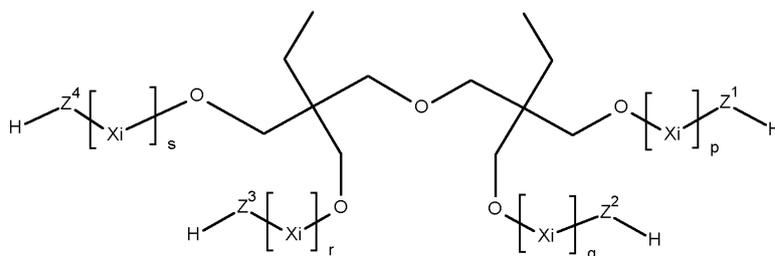
los compuestos mercapto.

Tales compuestos (C) son obtenibles preferiblemente mediante reacción de por lo menos un éster de ácidos carboxílicos que portan grupos tiol con polialcoholes.

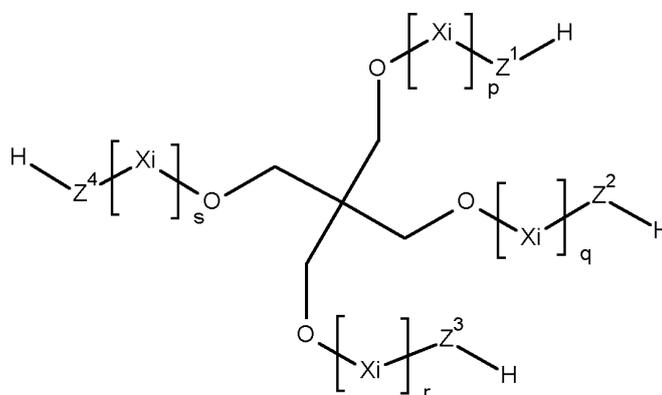
Preferiblemente los compuestos (C) son compuestos (C1) de la fórmula



o compuestos (C2) de la fórmula



o compuestos (C3) de la fórmula



10 en las que

Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ y Z⁶ son independientemente uno de otro en cada caso un átomo de azufre o un radical de la fórmula -(C=O)-R³-S-

R³ es un radical alquileo C₁ a C₆ divalente,

15 p, q, r, s, t, u, son en cada caso independientemente uno de otro cero o un número entero positivo de 1 a 5, preferiblemente cero o un número entero positivo de 1 a 4 y de modo particular preferiblemente cero o un número entero positivo de 1 a 3 y de modo muy particular preferiblemente cero,

cada X_i para i = 1 a p, 1 a q, 1 a r, 1 a s, 1 a t y 1 a u, independientemente uno de otro puede ser elegido de entre el grupo consistente en

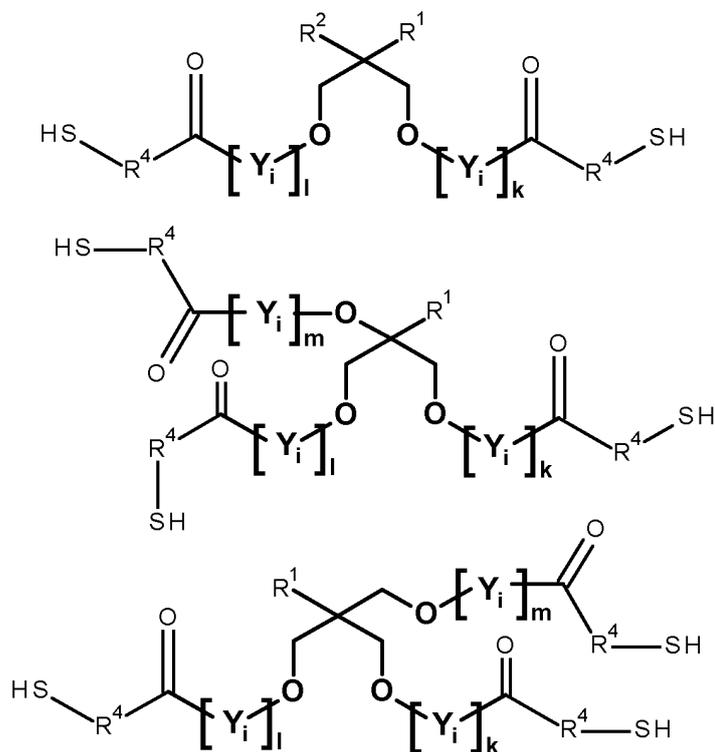
20 -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferiblemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y de modo particular preferiblemente -CH₂-CH₂-O

en los que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo,

teniendo como condición que en el caso de los compuestos (C1) por lo menos cuatro, preferiblemente por lo menos cinco y de modo particular preferiblemente todos los seis radicales Z^1 a Z^6 representen un grupo de la fórmula $-(C=O)-R^3-S-$ y en el caso de los compuestos (C2) y (C3) por lo menos tres, preferiblemente todos los cuatro radicales Z^1 a Z^4 representen un grupo de la fórmula $-(C=O)-R^3-S-$. Los radicales Z^1 a Z^6 o Z^1 a Z^4 restantes representan entonces un enlace sencillo.

Son ejemplos de R^3 metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno y 1,6-hexileno, preferiblemente son metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno, de modo particular preferiblemente son metileno y 1,2-etileno.

10 Además, los compuestos (C) puede ser compuestos (C4) con funcionalidad dos o tres, de la fórmula



en la que

15 R^1, R^2 son en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquilo C_1- a C_4 ,

R^4 es metileno o 1,2-etileno,

k, l, m, n , son en cada caso independientemente uno de otro cero o un número positivo entero de 1 a 5, preferiblemente cero o un número positivo entero de 1 a 4 y de modo particular preferiblemente cero o un número positivo entero de 1 a 3,

20 cada Y_i para $i = 1$ a $k, 1$ a $l, 1$ a m y 1 a n , puede ser elegido independientemente uno de otro de entre el grupo consistente

en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particular preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$

25 en los que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

Al respecto, de modo particular preferiblemente los compuestos (C4) di- o trimercapto son los productos de esterificación de ácido 3-mercaptopropiónico o ácido mercaptoacético con dioles o trioles, en los que los dioles o trioles son elegidos de entre el grupo consistente en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletano-

1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloetano, glicerina, así como sus productos alcoxilados, por ejemplo etoxilados y/o propoxilados, preferiblemente etoxilados.

Preferiblemente los compuestos (C4) di- o trifuncionales son productos de esterificación de ácido 3-mercaptopropiónico o ácido mercaptoacético con polietilenglicol de masa molar de 106 a 2.000, polipropilenglicol de masa molar de 134 a 2.500, poli-THF de masa molar de 162 a 2.000, opcionalmente trimetilolpropano etoxilado de masa molar de 134 a 1.500 y opcionalmente glicerina etoxilada de masa molar de 92 a 1.100.

De modo particular preferiblemente los compuestos (C4) di- o trifuncionales son ésteres de ácido 3-mercaptopropiónico a base de polipropilenglicol de masa molar de 2.200 (PPGMP 2200), ésteres de ácido 3-mercaptopropiónico a base de polipropilenglicol de masa molar de 800 (PPGMP 800), trimetilolpropanotri(3-mercaptopropionato) etoxilado 1300 (ETTMP 1300), trimetilolpropanotri(3-mercapto-propionato) etoxilado 700 (ETTMP 700), trimetilolpropanotrimercaptoacetatos (TMPMA), glicoldi-(3-mercaptopropionato) (GDMP), trimetilolpropantri-(3-mercaptopropionato) (TMPMP).

Preferiblemente tales compuestos con dos o tres grupos mercapto son elegidos de entre el grupo consistente en etilenglicoldi-(3-mercaptopropionato) (GDMP), trimetilolpropano tri-(3-mercaptopropionato) (TMPMP), trimetilolpropano-trimercaptoacetato (TMPMA), ésteres de ácido 3-mercaptopropiónico con poli-1,2-propilenglicol de masa molar de 500 a 2.500 g/mol o ésteres de ácido 3-mercaptopropiónico de trimetilolpropano etoxilado de masa molar de hasta 1.500 g/mol.

Son ejemplos de compuestos (C1) a (C3) con una funcionalidad elevada pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato) (PETMP), pentaeritritoltetramercaptoacetato (PETMA), Di-pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritoltetramercaptoacetato, di-pentaeritritol-penta-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritolhexa-(3-mercaptopropionato), pentaeritritolpentamercaptoacetato, di-trimetilolpropanotetra-(3-mercaptopropionato), pentaeritritolhexamercaptoacetato, di-trimetilolpropanotetra-(3-mercaptopropionato), di-trimetilolpropanotetramercaptoacetato así como sus productos alcoxilados, por ejemplo etoxilados y/o propoxilados, preferiblemente etoxilados.

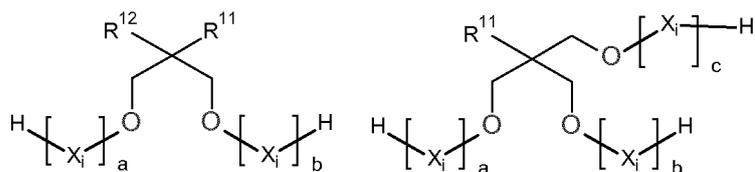
Son compuestos (C1) a (C3) preferidos pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato) (PETMP), pentaeritritoltetramercaptoacetato (PETMA), di-pentaeritritoltetra-(3-mercapto-propionato), di-pentaeritritol-penta-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritolhexa-(3-mercaptopropionato), di-trimetilolpropanotetra-(3-mercaptopropionato), di-trimetilolpropanotetramercaptoacetato, de modo particular se prefieren pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato) (PETMP), pentaeritritoltetramercaptoacetato (PETMA), di-pentaeritritolhexa-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritolhexamercaptoacetato, di-trimetilolpropanotetra-(3-mercaptopropionato), di-trimetilolpropanotetramercaptoacetato y de modo muy particular se prefieren pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato) (PETMP) y pentaeritritoltetramercaptoacetato (PETMA).

De modo opcional, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener por lo menos un diluyente (D) de reactivos con un peso molecular numérico medio M_n inferior a 1.000, preferiblemente inferior a 750 y de modo particular preferiblemente inferior a 500 g/mol, el cual exhibe por lo menos dos grupos (met)acrilato.

El por lo menos un, preferiblemente uno a cuatro, de modo particular preferiblemente uno a tres, de modo muy particular preferiblemente uno a dos y de modo muy particular preferiblemente exactamente un compuesto (D) curable por radiación con por lo menos 2 grupos aciloilo o metaciloilo, preferiblemente dos a 10, de modo particular preferiblemente dos a seis, de modo muy particular preferiblemente tres a cuatro grupos aciloilo o metaciloilo, preferiblemente grupos aciloilo, es preferiblemente éster de ácido (met)acrílico con polioles, preferiblemente polioles alcoxilados.

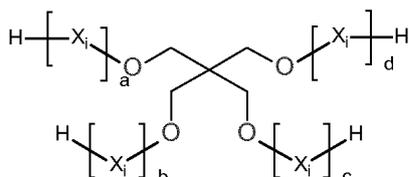
Son ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico con polioles etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,3-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,8-octanodioldiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoldiacrilato, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, ditrimetilolpropanopenta- o -hexaacrilato, pentaeritritoltri- o -tetraacrilato, glicerindi- o -triacrilato, así como di- y poliacrilatos de alcoholes de azúcar, como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritolritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol.

Se prefieren (met)acrilatos de compuestos de las fórmulas (VIIa) a (VIId),

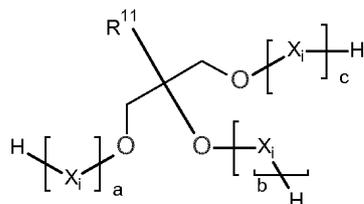


(VIIa)

(VIIb)



(VIIc)



(VIIId)

en las que

5 R^{11} y R^{12} son independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo $C_1 - C_{18}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

a, b, c, d independientemente uno de otro representan en cada caso un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 5 y de modo particular preferiblemente 1 a 3 y

10 cada X_i para $i = 1$ a a, 1 a b, 1 a c y 1 a d puede ser elegido independientemente uno de otro de entre el grupo - CH_2-CH_2-O- , - $CH_2-CH(CH_3)-O-$, - $CH(CH_3)-CH_2-O-$, - $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, - $C(CH_3)_2-CH_2-O-$, - $CH_2-CHVin-O-$, - $CHVin-CH_2-O-$, - $CH_2-CHPh-O-$ y - $CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente del grupo - CH_2-CH_2-O- , - $CH_2-CH(CH_3)-O-$ y - $CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particular preferiblemente - CH_2-CH_2-O- ,

en las que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

15 Allí alquilo $C_1 - C_{18}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos significa por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, de modo muy particular preferiblemente metilo o etilo.

20 Al respecto, de modo particular preferiblemente son (met)acrilatos de glicerina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiletano, pentaeritritol o dipentaeritritol no etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos o etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos, y en particular exclusivamente etoxilados de una a seis veces.

De modo muy particular se prefieren trimetilolpropanotriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, y acrilatos alcoxilados de una a seis veces, de modo particular preferiblemente trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o dipentaeritritol etoxilados.

25 Además, los compuestos (D) pueden ser etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, tripropilenglicoldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,3-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,8-octanodioldiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoldiacrilato, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandioldiacrilato

Las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención están compuestas preferiblemente como sigue:

30 (S) 30 a 80, preferiblemente 40 a 75 % en peso,

(C) 20 a 70, preferiblemente 25 a 60 % en peso,

(D) 0 a 50, preferiblemente 5 a 30 % en peso y

(F) 0 a 10, preferiblemente 0,5 a 8 % en peso

teniendo como condición que la suma siempre sea 100 % en peso y la estequiometría de grupos tiol en (C) a grupos acrilato en (S) sea de 0,2:1 a 3,8:1, preferiblemente 0,8:1 a 2,5:1.

Para acelerar la adición de los grupos tiol del componente (C) a los grupos acrilato del componente (S) preferiblemente está presente por lo menos un catalizador (E2) en la masa para recubrimiento.

- 5 Como catalizadores (E2) para acelerar la reacción de adición en las masas para recubrimiento, pueden usarse aminas primarias, secundarias y terciarias así como sales de amonio cuaternario, iminas o sales de iminio. Éstas pueden ser alifáticas o aromáticas, preferiblemente alifáticas.

Se prefieren aminas terciarias, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, etil-di-iso-propilamina, metil-di-iso-propilamina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, trietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildiciclohexilamina, dimetildiciclohexilamina, dietildiciclohexilamina, metildiciclohexilamina, etildiciclohexilamina, 4-N,N-dimetilaminopiridina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), tetrametilguanidina, pirrocolina, quinuclidina, 3-hidroxiquinuclidina, quinidina, preferiblemente 1,4-di-aza-bicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), N-metildiciclohexilamina, quinuclidina, 3-aminoquinuclidina y 3-hidroxiquinuclidina, de modo particular preferiblemente N-metildiciclohexilamina, 3-aminoquinuclidina y 3-hidroxiquinuclidina.

El catalizador es usado por regla general en cantidades de 0,1 a 15 % en peso respecto a la suma de (S) y (C), preferiblemente 0,2 - 10, de modo particular preferiblemente 0,5 - 8 y de modo muy particular preferiblemente 1 a 5 % en peso.

- 20 Además, opcionalmente para el curado las masas para recubrimiento pueden contener por lo menos un fotoiniciador (F) y/u opcionalmente otros aditivos típicos para el respectivo recubrimiento.

Los fotoiniciadores (F) pueden ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por los expertos, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", volumen 14, Springer Berlín 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

- 25 Entran en consideración por ejemplo óxidos de mono- o bisacilfosfina, como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de la compañía BASF SE), etil-2,4,6-tri-metilbenzoilfenilfosfinato (Lucirin® TPO L de la compañía BASF SE), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819 de la compañía BASF SE), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilantraquinona, tert-butilantraquinona, éster de ácido antraquinoncarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietil-tioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoiniso-butyl-éter, cloroxantenona, benzoin-tetrahidropiraniéter, benzoin-metiléter, benzoinetil-éter, benzoinbutiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, benzo[des]an-tracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michlers, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclo-hexano-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tert-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinon y 2,3-butanodiona.

- 45 Son adecuados también fotoiniciadores del tipo de éster de ácido fenilgloxílico que no producen o producen poco amarillamiento, como en se describen en los documentos DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Entre estos fotoiniciadores se prefieren óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoilciclohexano-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

- 50 Como otros aditivos típicos pueden usarse por ejemplo antioxidantes, estabilizantes, activadores (acelerantes), materiales de relleno, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes de tixotropía, agentes con actividad superficial, modificadores de viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos.

Además, pueden añadirse uno o varios iniciadores que pueden ser activados térmicamente, por ejemplo

- peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, di-tert.-butilperóxido, azobisisobutironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, di-iso-propilpercarbonato, tert-butilperoctoato o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores que pueden ser activados térmicamente, que exhiben una semivida a 80 °C mayor a 100 horas, como di-t-butilperóxido, cumenohidroperóxido, dicumilperóxido, t-butilperbenzoato, pinacoles sililados, que son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo el nombre comercial ADDID 600 de la compañía Wacker u óxidos en N de amina que tienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo etc.
- 5 En "Polymer Handbook", 2a edición, Wiley & Sons, Nueva York se describen otros ejemplos de iniciadores adecuados.
- 10 Como espesantes entran en consideración, aparte de (co)polimerizados que han formado (co)polímeros por radicales, espesantes corrientes orgánicos e inorgánicos como hidroximetilcelulosa o bentonita.
- Como formadores de quelatos pueden usarse por ejemplo ácido etilendiaminoacético y sus sales así como β -dicetonas.
- 15 Los materiales de relleno adecuados comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la compañía Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.
- 20 Los estabilizantes adecuados comprenden sustancias típicas que absorben UV como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como marca Tinuvin® de la compañía BASF SE) y benzofenonas. Estos pueden ser usados solos o junto con captosres adecuados de radicales, por ejemplo aminas con impedimento estérico como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-tert.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacato. Los estabilizantes son usados comúnmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, referidas a los componentes sólidos presentes en la preparación.
- 25 Las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser usadas para el recubrimiento de diferentes sustratos, como por ejemplo madera, chapas de madera, papel, cartulina, cartón, textiles, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales para construcción, metales o metales recubiertos.
- Representa una ventaja de la presente invención que las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención, diferentes resinas de epoxi de dos componentes, curan también aun a temperaturas ambiente no mayores a 5 °C, concretamente a no más de 0 °C y en especial a no más de -4 °C.
- 30 En una forma preferida de realización, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser usadas como adhesivos, preferiblemente para la adhesión de sustratos sobre sí mismos u otros sustratos. Al respecto, se prefiere la adhesión de metales, materiales plásticos, materiales minerales de construcción, madera y vidrio, en forma de un adhesivo estructural. Las aplicaciones preferidas son la adhesión en el ámbito de la construcción, por ejemplo para reparaciones, en el campo de los automóviles o construcción de aviones, así como adhesivos universales, por ejemplo para artesanos.
- 35 Además, pueden usarse tales masas para recubrimiento en particular en bases, materiales de relleno, barnices pigmentados de cobertura y barnices transparentes, en el campo de la reparación de autos o barnizado de maquinaria pesada. Son particularmente adecuados aquellos agentes de recubrimiento para aplicaciones, en las cuales se requiere una seguridad de aplicación particularmente alta, resistencia al clima exterior, óptica, estabilidad frente a los disolventes, sustancias químicas y agua, como en barnizado para reparación de autos y de maquinaria pesada.
- 40 Las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas para el recubrimiento de sustratos como madera, papel, textiles, cuero, fieltro, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales para construcción, como cemento de bloque de coque y placas de cemento de fibra, o metales o metales recubiertos, preferiblemente de plásticos o metales, en particular en forma de láminas, de modo particular preferiblemente metales.
- 45 Las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas como o en recubrimientos exteriores, por consiguiente en aquellas aplicaciones que están expuestas a la luz del día, preferiblemente de partes de edificios, recubrimientos interiores, recubrimientos en automóviles y aviones. En particular, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son usadas como o en barnices transparentes para automóviles y barnices de cobertura. Otros campos preferidos de uso son el recubrimiento de latas y cubrimiento de bobinas.
- 50 Las masas para recubrimiento son adecuadas en una forma preferida de realización como protectoras contra la corrosión, debido a la excelente adherencia sobre metales de hierro, en particular sobre acero, la excelente

estabilidad frente al agua y la temperatura así como su ductilidad.

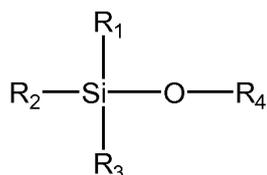
Las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas además como capas base, materiales de relleno, barnices pigmentados de cobertura y barnices transparentes en el campo de barnizados para la industria, madera, automóviles, en particular barnizados por el fabricante original de equipos o barnizado decorativo. De modo muy particular, los agentes para recubrimiento son adecuados para aplicaciones, en las cuales se requiere una seguridad de aplicación particularmente alta, estabilidad al clima exterior, óptica, resistencia a los rasguños, resistencia a los disolventes y/o sustancias químicas.

De modo particular las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuadas para la aplicación en el campo de la construcción como por ejemplo para pisos industriales, membranas para sellamiento (las denominadas membranas a prueba de agua), materiales sellantes y como adhesivos para reparación, debido a su sobresaliente adherencia a materiales de cemento, como hormigón, mortero, etc., así como también acero para construcción. Debido a la especial estructura química, la capacidad del sistema de recubrimiento para curar rápidamente y sin adherencia también a baja temperatura y la combinación de resistencia y elongación, los presentes sistemas son particularmente adecuados. Los materiales a base de resina de epóxido comparables no exhiben esas propiedades en total, los sistemas comparables a base de acrílico iniciados por radicales exhiben por regla general una mala adherencia y/o son de difícil formulación y aplicación.

Los sistemas de recubrimiento de acuerdo con la invención hacen posible por ejemplo la aplicación para la fabricación de recubrimientos de cobertura de parqueaderos, los cuales son aplicables también en los meses de invierno o también para el procesamiento en refrigeración sin que estos tengan que ser desconectados y calentados. Mediante ello puede, en relación con la aplicación, trabajarse claramente de manera más eficiente en costos y energía.

Aparte de los componentes (S), (C), (D) así como opcionalmente (E) y (F), la composición de acuerdo con la invención puede contener otros componentes adicionales. Estos pueden ser, entre otros, las siguientes sustancias auxiliares y aditivos:

-promotores de adherencia, por ejemplo epoxisilanos, anhídrosilanos, productos de adición de silanos con aminosilanos primarios, ureidosilanos, aminosilanos, diaminosilanos, así como sus análogos como monómeros u oligómeros y silanos de urea; por ejemplo Dynasilan® AMEO, Dynasilan AMMO, Dynasilan DAMO-T, Dynasilan 1146, Dynasilan 1189, Silquest® A-Link 15, resinas de epóxido, titanatos de alquilo, quelatos de titanio, poliisocianatos aromáticos, resinas de fenol; por ejemplo los que corresponden a la fórmula general:



en la que

R¹, R² y R³ son independientemente uno de otro halógeno, amina, hidrocarburo, grupos alcoxi, aciloxi, alquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, aralquilo así como grupos alquilo con grupos olefínicos, halogenuros, grupos amino, carbonilo, epoxi y glicidoxi, éster, hidroximino, mercapto y sulfuro, isocianato, anhídrido, acriloxi, metacriloxi y vinilo así como

grupos arilo con grupos olefínicos, halogenuros, grupos amino, carbonilo, epoxi y glicidoxi, éster, hidroximino, mercapto y sulfuro, isocianato, anhídrido, acriloxi, metacriloxi y vinilo así como grupos alquilarilo con grupos olefínicos, halogenuros, grupos amino, carbonilo, epoxi y glicidoxi, éster, hidroximino, mercapto y sulfuro, isocianato, anhídrido, acriloxi, metacriloxi y vinilo así como

grupos aralquilo con grupos olefínicos, halogenuros, grupos amino, carbonilo, epoxi y glicidoxi, éster, hidroximino, mercapto y sulfuro, isocianato, anhídrido, acriloxi, metacriloxi y vinilo,

R₄ es alquilo y arilo.

- captadores de agua por ejemplo viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, silanos α-funcionales como N-(Si-lilmetil)-Ometil-carbamatos, en particular N-(Metildimetoxi-sililmetil)-O-metil-carbamato, (metacriloximetil)silanos, metoximetilsilanos, N-fenil-, N-ciclohexil- y N-alquilsilanos, ésteres de ácido ortofórmico, óxido de calcio o tamices moleculares;

-agentes protectores contra la luz y el envejecimiento, los cuales en particular actúan como estabilizantes contra el

- calor, luz y radiación UV, por ejemplo antioxidantes fenólicos que actúan como captoreadores de radicales, como 2,6-di-tert-butil-p-cresol, 2,6-di-tert-butilfenol, 2,4-dimetil-6-tert-butilfenol, 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-tert-butilfenol), 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-tert-butilfenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-tert-butilfenol), 5-tetrakis[metileno-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano y 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)butanos y antioxidantes a base de aminas (por ejemplo fenil-β-naftilamina, α-naftilamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, fenotiazina y N,N'-difenil-p-fenilendiaminas)
- 5 - agentes ignífugos, por ejemplo $Al(OH)_3$, huntita, compuestos de alquilo y arilo bromados;
- biocidas, como por ejemplo alguicidas, fungicidas o las sustancias que inhiben el crecimiento de hongos, por ejemplo Ag, Ag^+ , compuestos que escinden CH_2O ;
- 10 - materiales de relleno, por ejemplo carbonatos de calcio molidos o precipitados, los cuales dado el caso están recubiertos con ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos, por ejemplo estearatos, en particular carbonato de calcio, hollín recubiertos, finamente divididos, en particular hollines, caolines, óxidos de aluminio, ácidos silícicos fabricados industrialmente, en particular ácido silícico altamente disperso de procesos de pirólisis, polvo de PVC o esferas huecas. Los materiales de relleno preferidos son hollín, carbonatos de calcio, como por ejemplo tipos de tiza natural o precipitada como Omya 5 GU, Omyalite 95 T, Omyacarb 90 T, Omyacarb 2 T-AV® de la compañía Omya, Ultra P-Flex® de la compañía Specialty Minerals Inc, Socal® U1S2, Socal® 312, Winnofil® 312 de la compañía Solvay, Hakuenka® de la compañía Shiraishi, ácidos silícicos altamente dispersos de procesos de pirólisis así como combinaciones de estos materiales de relleno. Así mismo son adecuados minerales como tierra sílicea, talco, sulfato de calcio (yeso) en forma de anhidrita, semihidrato o dihidrato, harina de cuarzo, gel de sílice,
- 15 sulfato de bario natural o precipitado, dióxido de titanio, zeolita, leucita, feldespato de potasio, biotita, el grupo de los soro-, ciclo-, ino-, filo- y hectosilicatos, el grupo de los sulfatos difícilmente solubles como yeso, anhidrita o agua de barita ($BaSO_4$) así como minerales de calcio como calcita, metales en polvo (por ejemplo aluminio, zinc o hierro) y sulfato de bario;
- 20 agentes para modificar la reología, como agentes espesantes, por ejemplo compuestos de urea así como monoaminas, por ejemplo n-butilamina, metoxibutilamina y ceras de poliamida, bentonitas, siliconas, polisiloxanos, aceite hidrogenado de ricino, jabones metálicos, como estearato de calcio, estearato de aluminio, estearato de bario, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirógeno así como polímero de poli(oxi-1,2-etanodiol)-α-hidro-Ω-hidroxi con oligómeros de oxi-1,2-etanodiol-α-hidro-Ω-hidroxi-nonilfenoxiglicidiléter y 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano o hidroxietilcelulosa o polímeros y copolímeros de ácido poliacrílico;
- 25 - sustancias con actividad superficial como por ejemplo agentes humectantes, agentes de fluidez, agentes para eliminar aire, antiespumantes y dispersantes;
- fibras, por ejemplo de carbono, polietileno o polipropileno, SiO_2 , celulosa;
- pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio;
- 30 -disolventes como por ejemplo agua, nafta disolvente, metiléster, hidrocarburos aromáticos como polialquilbencenos, tolueno y xileno, disolventes a base de ésteres como etilacetato, butilacetato, alilacetato y acetato de celulosa y disolventes a base de cetonas como metiletilcetona, metilisobutilcetona y diisobutilcetona así como acetona y mezclas de por lo menos dos de los disolventes previamente mencionados
- así como otras sustancias usadas en adhesivos y agentes para sellado.
- 40 Como otros componentes, los adhesivos y agentes para sellado de acuerdo con la invención pueden contener otros plastificantes.
- En una forma de realización, los adhesivos o agentes para sellado de acuerdo con la invención contienen 1 a 80 % en peso de materiales de relleno, 0 a 50 % en peso de agua y/o disolventes y 0 a 20 % en peso de agentes que modifican la reología. Se prefiere una cantidad de 30 a 55 % en peso de materiales de relleno.
- 45 Otro objetivo de la presente invención es el uso del adhesivo o sustancia para sellado como sistema de uno o dos componentes para la fabricación de compuestos unidos firmemente entre partes de unión. Las composiciones de acuerdo con la invención disponen en estado curado de una elevada resistencia mecánica para una elevada ductilidad, así como buenas propiedades de adhesión. Por ello son adecuadas para una multiplicidad de aplicaciones, en particular como adhesivos elásticos, como agentes elásticos de sellamiento o como recubrimientos elásticos. En particular son adecuadas para aplicaciones que requieren un curado rápido, y que
- 50 colocan elevados requerimientos a la ductilidad con simultáneos requerimientos elevados para las propiedades de adherencia y la fortaleza.
- Son por ejemplo aplicaciones adecuadas los compuestos firmemente unidos entre partes de unión de hormigón,

- 5 mortero, vidrio, metal, cerámica, plástico y/o madera. En una forma particular de realización las partes de unión por un lado son una superficie y por el otro un tejido de alfombra, una cobertura de PVC, un laminado, una cobertura de caucho, una cobertura de corcho, una cobertura de lino, una cobertura de madera, por ejemplo parqué, tablas de piso, pisos de barco o baldosas. En particular, la composición de acuerdo con la invención puede ser usada para el enlechado de piedra natural. Además, los adhesivos y agentes de sellado de acuerdo con la invención pueden ser usados para alistar o reparar de bienes industriales o bienes de consumo así como para sellar o pegar en la ingeniería civil así como en particular en el ámbito sanitario. En especial, las partes de unión pueden ser partes en la construcción de autos, remolques, camiones, casas rodantes, trenes, aviones, barcos y vías.
- 10 Un adhesivo para la unión elástica en este campo es aplicado preferiblemente en forma de una oruga en una superficie de corte transversal esencialmente redondo o triangular. Las uniones elásticas en la construcción de automóviles son por ejemplo la unión de partes como coberturas de plástico, molduras, bridas, topes, cabinas de conductor u otras partes anexas en la carrocería barnizada de un medio de transporte o la unión de discos a la carrocería.
- 15 Un campo preferido de aplicación en la ingeniería civil son uniones en la construcción de edificios, unión de sueldos, uniones según la Ley de Gestión del Agua, uniones de conexión, uniones de elongación o uniones de sellado en el ámbito sanitario. En una forma preferida de realización, la composición descrita es usada como adhesivo elástico o material elástico de unión. Como adhesivo elástico, la composición exhibe normalmente una elongación de ruptura de por lo menos 5 % y como material elástico de por lo menos 300 % a temperatura ambiente.
- 20 Para una aplicación de la composición como material de sellado para por ejemplo uniones en la ingeniería civil, para una aplicación como adhesivo para uniones elásticas por ejemplo en la construcción de automóviles, la composición exhibe preferiblemente una consistencia pastosa con propiedades de viscosidad estructural. Un material de sellado o adhesivo pastoso así es aplicado sobre la parte de unión mediante un dispositivo adecuado. Son procedimientos adecuados para la aplicación por ejemplo la aplicación desde cartuchos, bolsas de material flexible comunes en el mercado o bolsas de material flexible colocadas en cartuchos, que son operadas manualmente o por presión del aire o desde un barril o bidón por medio de una bomba de suministro o una bomba de tornillo excéntrico, dado el caso por medio de un robot de aplicación.
- 25 Si se requiere, las partes de unión pueden ser tratadas previamente antes de la aplicación del adhesivo o material de sellado. Tales tratamientos previos comprenden en particular procedimientos físicos y/o químicos de limpieza, por ejemplo biselado, con chorro de arena, cepillado o similares, o tratamientos con limpiadores o disolventes o la aplicación de un promotor de adherencia, una solución promotora de adherencia o una capa base.
- 30 En el uso como adhesivo, la composición de acuerdo con la invención es aplicada bien sea sobre una u otra parte de unión o sobre ambas partes de unión. Después de ello se unen las partes que van a ser adheridas, con lo cual cura el adhesivo. Debe cuidarse que la unión de las partes ocurra dentro del denominado tiempo disponible, para garantizar que las dos partes de unión son unidas mutuamente de manera confiable.
- 35 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un adhesivo o material para sellado, en el que ambos componentes, en particular de la serie de materiales de relleno, agentes de tixotropía, antioxidantes y sustancias que absorben UV, disolventes y promotores de adherencia, son colocados previamente y mezclados.
- 40 Para el procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención debe considerarse como preferible, que los componentes usados durante la totalidad del proceso, sean mezclados mutuamente o mantenidos en movimiento. De modo alternativo pueden también mezclarse mutuamente los componentes usados también justo al final del procedimiento de fabricación. Como dispositivos de mezcla son adecuados todos los dispositivos de mezcla conocidos por los expertos, en particular pueden ser un mezclador estático, mezclador planetario, mezclador turbulento horizontal (compañía Drais), equipo planetario de disolución o equipo de disolución (compañía PC Laborsysteme), aparato de mezcla intensa y/o extrusor.
- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del adhesivo o material de sellado puede ser ejecutado de manera discontinua por ejemplo en un mezclador planetario. Sin embargo, también es posible operar de manera continua el procedimiento, en lo cual para ello han probado ser adecuados en particular los extrusores. Para ello se coloca el aglutinante en el extrusor y se dosifican agregados líquidos y sólidos.
- 50 En una forma preferida de realización, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención contienen hasta 50 % en peso de por lo menos un pigmento. Mientras en masas para recubrimiento curables exclusivamente por radiación, por regla general los pigmentos absorben por lo menos parcialmente la radiación UV irradiada y así dificultan o incluso inhiben un curado por radiación, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención con
- 55

la adición de los grupos tiol a los grupos acrilato disponen de otro mecanismo de curado y entregan también allí recubrimientos curados, donde la irradiación de radiación UV no da como resultado un curado o da como resultado un curado insuficiente.

5 De acuerdo con la definición de DIN 55944, los pigmentos son colorantes orgánicos o inorgánicos, finamente divididos prácticamente insolubles en agua. Preferiblemente, para la fabricación o bien formulación de sistemas de acuerdo con la invención se parte de pigmentos orgánicos, en los que se incluye hollín. Además, se prefieren igualmente que pigmentos blancos, en particular dióxido de titanio. A continuación se mencionan ejemplos de pigmentos particularmente bien adecuados.

Pigmentos orgánicos:

- 10 - pigmentos monoazo: pigmento C.I. marrón 25; pigmento C.I. naranja 5, 13, 36 y 67; pigmento C.I. rojo 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; pigmento C.I. amarillo 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;
- pigmentos disazo: pigmento C.I. naranja 16, 34 y 44; pigmento C.I. rojo 144, 166, 214 y 242; pigmento C.I. amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;
- 15 - pigmentos de antantrona: pigmento C.I. rojo 168 (C.I. naranja de tina 3);
- pigmentos de antraquinona: pigmento C.I. amarillo 147 y 177; pigmento C.I. violeta 31;
- pigmentos de antrapirimidina: pigmento C.I. amarillo 108 (C.I. amarillo de tina 20);
- pigmentos de quinacridona: pigmento C.I. rojo 122, 202 y 206; pigmento C.I. violeta 19;
- pigmentos de quinoftalona: pigmento C.I. amarillo 138;
- 20 - pigmentos de dioxazina: pigmento C.I. violeta 23 y 37;
- pigmentos de flavantrona: pigmento C.I. amarillo 24 (C.I. amarillo de tina 1);
- pigmentos de indantrona: pigmento C.I. azul 60 (C.I. azul de tina 4) y 64 (C.I. azul de tina 6);
- pigmentos de isoindolina: pigmento C.I. naranja 69; pigmento C.I. rojo 260; pigmento C.I. amarillo 139 y 185;
- pigmentos de isoindolinona: pigmento C.I. naranja 61; pigmento C.I. rojo 257 y 260; pigmento C.I. amarillo 109,
- 25 110, 173 y 185;
- pigmentos de isoviolantrona: pigmento C.I. violeta 31 (C.I. violeta de tina 1);
- pigmentos de complejo metálico: pigmento C.I. amarillo 117, 150 y 153; pigmento C.I. verde 8;
- pigmentos de perinona: pigmento C.I. naranja 43 (C.I. naranja de tina 7); pigmento C.I. rojo 194 (C.I. rojo de tina 15);
- 30 - pigmentos de perileno: pigmento C.I. negro 31 y 32; pigmento C.I. rojo 123, 149, 178, 179 (C.I. rojo de tina 23), 190 (C.I. rojo de tina 29) y 224; pigmento C.I. violeta 29;
- pigmentos de ftalocianina: pigmento C.I. azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; pigmento C.I. verde 7 y 36;
- pigmentos de pirantrona: pigmento C.I. naranja 51; pigmento C.I. rojo 216 (C.I. naranja de tina 4);
- pigmentos de tioíndigo: pigmento C.I. rojo 88 y 181 (C.I. rojo de tina 1); pigmento C.I. violeta 38 (C.I. violeta de
- 35 tina 3);
- pigmentos de triarilcarbonio: pigmento C.I. azul 1, 61 y 62; pigmento C.I. verde 1; pigmento C.I. rojo 81, 81:1 y 169; pigmento C.I. violeta 1, 2, 3 y 27; pigmento C.I. negro 1 (negro de anilina); pigmento C.I. amarillo 101 (amarillo aldazina); pigmento C.I. marrón 22.

Pigmentos inorgánicos:

- 40 - Pigmentos blancos: dióxido de titanio (pigmento C.I. blanco 6), blanco de zinc, óxido de zinc de color, sulfato de bario, sulfuro de zinc, Litopon; blanco de plomo; carbonato de calcio;
- pigmentos negros: negro de óxido de hierro (pigmento C.I. negro 11), negro de hierro-manganeso, negro espinela

(pigmento C.I. negro 27); hollín (pigmento C.I. negro 7);

- pigmentos de color: óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo; verde de cromo (pigmento C.I. verde 48); verde de cobalto (pigmento C.I. verde 50); verde ultramarino; azul de cobalto (pigmento C.I. azul 28 y 36); azul ultramarino; azul de hierro (pigmento C.I. azul 27); azul de manganeso; violeta ultramarino; violeta de cobalto y manganeso; rojo de óxido de hierro (pigmento C.I. rojo 101); sulfoseleniuro de cadmio (pigmento C.I. rojo 108); rojo molibdato (pigmento C.I. rojo 104); rojo ultramarino;

marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón (pigmento C.I. marrón 24, 29 y 31), naranja cromo;

amarillo óxido de hierro (pigmento C.I. amarillo 42); amarillo de titanio y níquel (pigmento C.I. amarillo 53; pigmento C.I. amarillo 157 y 164);

amarillo de titanio y cromo; sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc y cadmio (pigmento C.I. amarillo 37 y 35); amarillo de cromo (pigmento C.I. amarillo 34), amarillo de zinc, cromatos alcalinotérreos; amarillo de Nápoles; vanadato de bismuto (pigmento C.I. amarillo 184);

- pigmentos de interferencia: pigmentos que dan efecto metálico a base de plaquetas metálicas recubiertas; pigmentos de brillo perlino a base de plaquetas de mica recubiertas de óxido metálico; pigmentos de cristal líquido.

Al respecto, como pigmentos preferidos se mencionan los pigmentos monoazo (en particular pigmentos BONS barnizados, pigmentos AS de naftol), pigmentos disazo (en particular pigmentos amarillos de diarilo, pigmentos de bis ácido acetoaceticoacetanilida, pigmentos de disazopirazolona), pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de perinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de triarilcarbonio (pigmentos azul alcalinos, rodaminas barnizadas, sales colorantes con aniones complejos), pigmentos de isoindolina, pigmentos blancos y hollines.

Son ejemplos de pigmentos preferidos de modo particular, en detalle: hollín, dióxido de titanio, pigmento C.I. amarillo 138, pigmento C.I. rojo 122 y 146, pigmento C.I. violeta 19, pigmento C.I. azul 15:3 y 15:4, pigmento C.I. negro 7, pigmento C.I. naranja 5, 38 y 43 y pigmento C.I. verde 7.

En una forma de realización preferida de modo particular, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son usadas para el recubrimiento de sustratos porosos, en los cuales una irradiación no puede penetrar la totalidad de la masa de recubrimiento. Al respecto, preferiblemente son materiales minerales para construcción, preferiblemente hormigón, mortero, bloque de coque-cemento y placas de fibra de cemento, pero también metales de hierro, en particular acero.

Antes de la aplicación, las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención son obtenibles mediante mezcla de por lo menos los componentes (S) y (C), así como opcionalmente adicionalmente los componentes (D) y/o (F) así como opcionalmente otros aditivos.

Al respecto, puede ser sensato mezclar mutuamente los componentes (D) y/o (F) opcionales y/u otros aditivos antes de la mezcla, ya en uno de los componentes (S) y (C), de modo que pueda tenerse esto a disposición como formulación de concentrado. En este caso la fabricación de las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención se reduce a la mezcla de dos componentes.

También es posible mezclar mutuamente todos los componentes con excepción del catalizador (E) e iniciar el curado entonces mediante adición y mezcla del catalizador (E).

Después de la mezcla de los componentes o de la adición del catalizador (E), la masa para recubrimiento tiene por regla general un tiempo útil de aplicación de hasta 3 horas, preferiblemente hasta 2 horas, de modo particular preferiblemente de 1 a 90 minutos, de modo muy particular preferiblemente de 2 a 60 minutos y en particular de 5 a 45 minutos.

Si debiera prolongarse el tiempo útil de aplicación de las masas para recubrimiento, entonces puede añadirse a las masas para recubrimiento uno o varios estabilizantes, como se describe en el documento WO 2012/126695.

El recubrimiento de los sustratos con las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención ocurre de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, en los que se aplica una masa para recubrimiento de acuerdo con la invención o una formulación de barniz que la contiene, sobre el sustrato que va a ser recubierto, con el grosor deseado y opcionalmente se seca. En caso de desearse, este procedimiento puede ser repetido una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo mediante inyección, aplicación de masilla, aplicación con rasqueta, cepillado, laminado, enrollado, vertido, laminación, inyección posterior o coextrusión.

El espesor del recubrimiento está por regla general en un intervalo de aproximadamente 3 a 1.000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Además se divulga un procedimiento para recubrimiento de sustratos, en el cual a una masa para recubrimiento de acuerdo con la invención o una formulación de barniz que la contiene opcionalmente se añaden otros aditivos típicos de barniz y resinas curables por vía térmica, química o por radiación, se aplica la masa sobre el sustrato y opcionalmente se seca, se cura con radiación de electrones o irradiación UV bajo gas inerte o preferiblemente bajo atmósfera que contiene oxígeno, opcionalmente se trata térmicamente a temperaturas que no exceden la temperatura de secado y a continuación a temperaturas de hasta 160°C, preferiblemente entre 60 y 160 °C, de modo particular preferiblemente entre 100 y 160 °C.

El curado por radiación ocurre con luz rica en energía, por ejemplo luz UV o rayos de electrones. El curado por radiación puede ocurrir a elevadas temperaturas. Al respecto, se prefiere una temperatura por encima de la T_g del aglutinante curable por radiación.

Los agentes de recubrimiento pueden ser aplicados una o varias veces según los más diversos procedimientos de inyección, como por ejemplo procedimiento de aire a presión, sin aire o de inyección electrostática usando instalaciones de inyección de uno o dos componentes, pero también mediante inyección, aplicación de masilla, aplicación con rasqueta, cepillado, laminado, enrollado, vertido, laminación, inyección posterior o coextrusión.

El secado y curado de los recubrimientos ocurre en general bajo condiciones normales de temperatura, es decir sin calentamiento del recubrimiento. sin embargo, las mezclas de acuerdo con la invención pueden ser usadas también para la fabricación de recubrimientos, que curan y secan después de la aplicación a temperatura elevada, por ejemplo a 40 - 250°C, preferiblemente 40 - 150°C y en particular a 40 a 100°C. Esto está limitado por la estabilidad térmica del sustrato.

Además se divulga un procedimiento para recubrimiento de sustratos, en el cual a la masa para recubrimiento de acuerdo con la invención o formulaciones de barniz que la contiene, se añaden opcionalmente resinas curables térmicamente, se aplica la masa sobre el sustrato, se seca, y a continuación se cura con rayos de electrones o irradiación UV bajo gas inerte o preferiblemente bajo atmósfera que contiene oxígeno, opcionalmente a temperaturas que no exceden la temperatura de secado.

El procedimiento para recubrimiento de sustratos puede ser ejecutado también de modo que después de la aplicación de las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención o formulaciones de barniz, primero se irradia con rayos de electrones o irradiación UV bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte, para lograr un curado previo, a continuación se trata térmicamente a temperaturas de hasta 160 °C, preferiblemente entre 60 y 160 °C, y a continuación se hace el curado final con rayos de electrones o irradiación UV bajo gas inerte o preferiblemente bajo oxígeno.

De modo opcional, cuando se aplican varias capas una sobre otra del agente de recubrimiento, después de cada procedimiento de recubrimiento puede ocurrir un secado y/o curado por radiación.

Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados por ejemplo radiadores de mercurio de baja presión, radiadores de mercurio de presión media con radiadores de alta presión así como tubos fluorescentes, radiadores de impulso, radiadores de halogenuros de metal, dispositivos de destello de electrones, mediante los cuales es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o radiadores de excímeros. El curado por radiación ocurre por efecto de radiación rica en energía, por consiguiente radiación UV o luz del día, preferiblemente luz que irradia en el intervalo de longitud de onda de $\lambda=200$ a 700 nm, de modo particular preferiblemente de $\lambda=200$ a 500 nm y de modo muy particular preferiblemente $\lambda=250$ a 400 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (irradiación de electrones; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de mercurio de alta presión, láser, lámparas de pulso (luz de relámpago), lámparas LED, lámparas de halógenos o radiadores de excímeros. La dosis de radiación suficiente comúnmente para el entrecruzamiento por curado UV está en el intervalo de 80 a 3.000 mJ/cm².

Evidentemente para el curado pueden usarse también varias fuentes de radiación, por ejemplo dos a cuatro.

Estas pueden irradiar también en cada caso diferentes intervalos de longitud de onda.

El secado y/o tratamiento térmico puede ocurrir también adicionalmente a o en lugar del tratamiento térmico, mediante irradiación NIR, en la que como radiación NIR se denomina aquí la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 μ m, preferiblemente de 900 a 1.500 nm.

La irradiación puede ser ejecutada opcionalmente también bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o

gases de combustión. Además, la irradiación puede ocurrir cubriendo las masas para recubrimiento con medios transparentes. Los medios transparentes son por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. De modo particular se prefiere una irradiación de la manera como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

5 Representa una ventaja de las masas para recubrimiento de acuerdo con la invención, que por curado bajo una atmósfera que contiene oxígeno se tienen como resultado también buenas propiedades de recubrimiento, similares a las del curado bajo una atmósfera inerte.

Los datos de porcentaje y ppm usados en este documento se refieren, en caso de no indicarse de otro modo, a porcentajes y ppm en peso.

Los siguientes ejemplos deberían aclarar la invención, pero sin limitarse por estos ejemplos.

10 Ejemplos

Preparación de productos S de acuerdo con la invención

Producto (A) de adición: un producto de adición (tipo Sz) oligomérico de 1,4-butanodiol-diacrilato (Laromer® BDDA, BASF SE) y tereftalaldehído:

15 Se añadió DABCO (0,075 mol; 8,413 g) a una suspensión de 1,4-butanodiol-diacrilato (1,800 mol; 356,788 g) y tereftalaldehído (1,500 mol; 201,198 g) en tetrahidrofurano (THF, 300 mL). Se agitó la mezcla resultante por 48 h a 60°C. A continuación se eliminó el THF en vacío ordinario. Se recibió la mezcla resultante en acetato de etilo y se lavó con HCl al 10 % para eliminar los restos de catalizador. Se secó entonces la fracción orgánica sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), se filtró y se eliminó el disolvente al vacío. Para la purificación posterior se trató la mezcla por 12h a 80°C y 100 Pa.

20 La cromatografía por permeación en gel (GPC) en THF con estándar de PMMA dio como resultado un M_w de 1.100 g/mol y un M_n de 910 g/mol. El producto era un líquido viscoso claro coloreado de amarillo.

Otras posibilidades aplicadas exitosamente para eliminar o desactivar el catalizador fueron

- filtración de la mezcla de reacción sobre ácido poliacrílico sólido (por ejemplo tipos SOKALAN®, BASF SE) o
- neutralización del catalizador con un ácido, como por ejemplo ácido benzoico o ácido toluensulfónico.

25 Además, fue posible de modo alternativo el uso del catalizador de fosfina difenilmetilfosfina (0,075 mol).

Producto de adición (B): Producto de adición (tipo S2) de benzaldehído y Laromer® BDDA:

30 A 3-hidroxiquinuclidina (0,125 mol, 15,898 g) se añadió una mezcla consistente en 1,4-butanodiol-diacrilato (1,000 mol, 198,216 g) y benzaldehído (1,000 mol, 106,122 g) y se agitó la mezcla por 24 h a 50°C. Después se agregó dietiléter y se lavó la fase orgánica primero con HCl acuoso al 10 % y después con solución saturada de hidrogenosulfato de sodio (NaHSO₃). La fracción orgánica fue secada entonces sobre MgSO₄, filtrada y se eliminó el disolvente al vacío. El producto fue obtenido como un líquido claro.

Producto de adición (C): Producto de adición (tipo S1) de benzaldehído con etilacrilato

35 A 3-hidroxiquinuclidina (0,050 mol, 6,359 g) se añadió una mezcla consistente en etilacrilato (1,000 mol, 100,116 g), benzaldehído (1,000 mol, 106,122 g) y etanol (10 mL) y se agitó por 72 h a 50°C. Después se añadió dietiléter y se lavó la fase orgánica primero con HCl acuoso al 10 % y después con solución saturada de NaHSO₃. La fracción orgánica fue secada entonces sobre MgSO₄, filtrada y se eliminó el disolvente al vacío. El producto fue obtenido como un líquido claro.

Producto (D) de adición: un producto oligomérico de adición (tipo Sz) de neopentilglicoldiacrilato con tereftalaldehído:

40 A 3-hidroxiquinuclidina (0,005 mol; 0,636 g) se añadió una suspensión de neopentilglicoldiacrilato (0,110 mol; 23,346 g) y tereftalaldehído (0,100 mol; 13,413 g) en THF (300 mL) y se agitó por 48 h a 60°C. Después de eliminar el disolvente se añadió diclorometano al residuo y se lavó la fase orgánica primero con HCl acuoso al 10 %, después con solución saturada de NaHSO₃. La fracción orgánica fue secada entonces sobre MgSO₄, filtrada y se eliminó el disolvente al vacío. Para la purificación adicional se trató la mezcla por 12h a 80°C y 100 Pa.

45 La GPC en THF con estándares de PMMA dio como resultado un M_w de 640 g/mol y un M_n de 570 g/mol. El producto era un líquido viscoso claro, de color amarillo.

Producto de adición (E): preparación del producto de adición (tipo S2) a partir de pentaeritritoltriacrilato y benzaldehído:

5 Se mezclaron 100,0 g (0,335 mol) de pentaeritritoltriacrilato con 106,7g de benzaldehído (1,0 mol) y 3,37g de DABCO (30 mmol) y se agitó por 48h a 60°C. A continuación se añadió a la mezcla THF y se eliminó el catalizador mediante filtración sobre ácido poliacrílico sólido (SOKAL-AN® PA 40, BASF SE). Después se eliminó el THF al vacío. El producto resultante era un líquido viscoso claro.

Producto de adición (F): preparación del producto de adición (tipo S2) a partir de dipentaeritritol-penta-/hexaacrilato y benzaldehído:

10 Se mezclaron 17,9 g (0,060 mol) de dipentaeritritol-penta-/hexaacrilato con 19,1 g de benzaldehído (0,180 mol) y 0,760 g de 3-hQD (6,00 mmol de 3-hidroxiquinuclidina) y se agitó por 96 h a 60°C. A continuación se eliminó el catalizador mediante neutralización con ácido benzoico. El producto resultante era un líquido viscoso claro.

Curado de productos de adición S: Ejemplos para diferentes formulaciones

15 Todas las formulaciones indicadas fueron curadas a temperatura ambiente y se basan en los productos (A) a (F) de adición preparados anteriormente. Son posibles temperaturas más elevadas en el curado, conducen a un curado más rápido y a materiales con una dureza final aproximadamente 20 % más alta.

Ejemplo 1: formulación de un sistema de dos componentes como adhesivo estructural

9 g de producto (A) de adición = componente 1

10,4 g de pentaeritritol-tetrakis-(3-mercapto-propionato) (agente de entrecruzamiento) mezclado con 80 mg de N-metilidiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

20 Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 2 h de curado a temperatura ambiente, el sistema tenía una dureza Shore A de 76 y después de 14 días de curado una dureza Shore D de 70. Un ensayo de tracción del material curado después de 14 días dio como resultado una resistencia a la tracción de 10,1 N/mm² para una elongación de 10-40 %. Se midieron cuerpos de prueba de hombro de acuerdo con ISO 527, ASTM D 638, en el aparato Z 250 SN (AllroundLine).

25 Ensayos de tracción y corte de la resina curada después de 1 semana de almacenamiento a temperatura ambiente, sobre diferentes sustratos dieron como resultado las siguientes resistencias a la tracción-adherencia:

polipropileno/polipropileno: 0,5 N/mm²

vidrio/vidrio: 1,3 N/mm²

aluminio/aluminio: 1,5 N/mm²

30 madera/madera: 2,5 N/mm²

acero/acero: 5,5 N/mm²

hormigón/hormigón: >3,5 N/mm² (el hormigón se rompió de modo cohesivo)

Medidos con el aparato Z 250 SN (AllroundLine), fuerza previa = 2 N, velocidad de prueba = 0,5 mm/min, superficie de adhesión 360mm.

35 Otra particularidad de esta formulación de adhesivo es que pudo ser curada a -4°C sin adherencia.

Los ensayos de comparación con sistemas a base de resina de epóxido de acuerdo con el estado de la técnica (UHU Endfest 300® (compañía UHU) y adhesivo para construcción Sikadur® 31 CF (compañía SIKA) mostraron que no es posible curar estos sistemas corrientes, por debajo de 0°C.

Ejemplo 2: formulación con diluyente de reactivos

40 4,5 g de producto (A) de adición y 4,5 g de Laromer® BDDA (1,4-butanodioldiacrilato, diluyente de reactivos) = componente 1

10,4 g de pentaeritritol-tetrakis-(3-mercapto-propionato) (agente de entrecruzamiento) mezclado con 80 mg de N-metilidiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 5 h de curado a temperatura ambiente, el material tenía

una dureza Shore A de 61. El material descrito aquí es un poco más blando que la formulación del Ejemplo 1, sin embargo el sistema es esencialmente más fluido y tiene más capacidad de relleno con agregados, lo cual es ventajoso por ejemplo para una aplicación como masa de nivelación en el campo de la construcción.

Ejemplo 3: formulación de un sistema relleno

5 4,5 g de producto (A) de adición, 4,5 g Laromer® BDDA (1,4-butanodioldiacrilato, diluyente de reactivos), 19,4 g de carbonato de calcio (CaCO₃) en polvo (material de relleno), antiespumante Tego Airex® 940 = componente 1 10,4 g de pentaeritritol-tetrakis-(3-mercaptopropionato) (agente de entrecruzamiento) y 80 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

10 Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de un curado de 5 h a temperatura ambiente, el material tenía una dureza Shore A de 85 (60 de Shore D).

Ejemplo 4: formulación de un material blando (para por ejemplo materiales de sellado, membranas a prueba de agua, recubrimientos estables al combustible)

5 g de producto (A) de adición = componente 1

15 15 g de Thioplast® G44 Polysulfid de AkzoNobel (agente de entrecruzamiento a base de polisulfuro) con 110 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 16h de curado a temperatura ambiente, el material tenía una dureza Shore A de 46.

Ejemplo 5: curado de un producto de adición oligomérico a base de neopentilglicoldiacrilato

9 g de producto (D) de adición = componente 1

20 10 g pentaeritritol-tetrakis-(3-mercaptopropionato) (agente de entrecruzamiento) con 240 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 2h de curado a temperatura ambiente, el material tenía una dureza Shore A de 80 (57 Shore D).

Ejemplo 6: curado de un producto de adición monomérico:

25 7,3 g de producto (B) de adición = componente 1

5,5 g de penta-eritritol-tetrakis- (3-mercaptopropionato) (agente de entrecruzamiento) con 50 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 2 días de curado a temperatura ambiente, el material tenía una dureza Shore A de 59.

30 **Ejemplo 7: formulación de un material híbrido transparente a base de sílice**

6 g de producto (B) de adición, 6 g de pentaeritritoltriacrilato (diluyente de reactivos, formador de red) y 0,5 g de agua = componente 1

35 14,4 g de pentaeritritol-tetrakis-(3-mercaptopropionato) (agente de entrecruzamiento), 4 g de mercaptopropiltriétoxisilano, 50 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) y 120 mg de TEGO Airex® 940 (agente de eliminación de aire) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2. Después de 1 día de curado a temperatura ambiente, el material híbrido tenía una dureza Shore A de 71. El material era claro y transparente.

Ejemplo 8: curado de un producto monomérico de adición a base de dipentaeritritol-penta-/hexaacrilato

9,02 g de producto (F) de adición = componente 1

40 10,53 g de penta-eritritol-tetrakis-(3-mercaptopropionato) (agente de entrecruzamiento) con 200 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 2

Se mezcló componente 1 con componente 2.

Después de 2 días de curado a 60°C el material tenía una dureza Shore A de 50.

Ejemplo 9: ensayo de comparación entre un sistema de acuerdo con la invención y un sistema a base de acrilato de acuerdo con el estado de la técnica, ambos sistemas curados con tiol.

5 Como sistema de comparación de acuerdo con el estado de la técnica se eligió pentaeritritoltriacrilato como componente de acrilato, puesto que esta molécula puede ser curada hasta dar materiales sólidos. Además hace posible la comparación con un producto de adición de acuerdo con la invención con igual número de enlaces dobles y con ello igual relación SH- a C=C en la formulación. Así, la fuerza de adhesión de los materiales puede ser comparada directamente.

(X) = Producto (E) de adición

(Y) = Pentaeritritoltriacrilato

10 Se entrecruzaron (X) y (Y) con pentaeritritol-tetrakis- (3-mercapto-propionato) a una relación de SH / C=C de 0,94 y a modo de ejemplo se determinó la adhesión sobre acero. Se extrajeron barras de tracción de adhesión, de acuerdo con DIN EN 13596 y se determinaron las tensiones máximas de tracción de adhesión.

Después de 1 día de curado a temperatura ambiente:

Resina a base de (X): 0,270 N/mm² (promedio de 6 mediciones)

15 Resina a base de (Y): 0,181 N/mm² (promedio de 6 mediciones)

Después de 14 días de curado a temperatura ambiente:

Resina a base de (X): 0,297 N/mm² (promedio de 3 mediciones)

Resina a base de (Y): 0,166 N/mm² (promedio de 3 mediciones)

20 Como resultado, el uso del sistema de acuerdo con la invención en los sistemas descritos que entrecruzan por adición conduce a propiedades de adherencia significativamente mayores, comparado con el sistema de acrilato de acuerdo con el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Masas para recubrimiento que contienen

- por lo menos un compuesto (S) con por lo menos dos grupos α -(1'-hidroxialquil)acrilato,
- opcionalmente por lo menos un compuesto (S1) con un grupo α -(1'-hidroxialquil)acrilato,

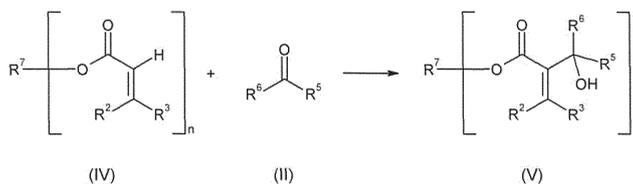
5 - por lo menos un compuesto (C), que porta por lo menos dos grupos tiol,

- opcionalmente por lo menos un diluyente (D) de reactivos con un peso molecular numérico medio M_n de menos de 1.000 g/mol, el cual exhibe por lo menos dos grupos (met)acrilato,

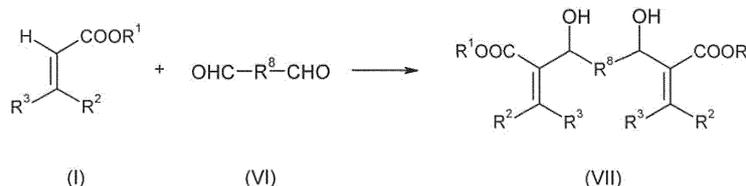
- opcionalmente por lo menos un catalizador (E), que tiene la capacidad de acelerar la adición de grupos tiol a grupos acrilato, y

10 - opcionalmente por lo menos un fotoiniciador (F).

2. Masas para recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el compuesto (S) comprende por lo menos un compuesto (S2), obtenible mediante reacción de un acrilato polifuncional (IV) con un compuesto carbonílico monofuncional (II)



15 o mediante reacción de un acrilato monofuncional (I) con un compuesto carbonílico di- o polifuncional (VI)



en las que

20 R^1 , R^2 y R^3 son independientemente uno de otro, alquilo $C_1 - C_{18}$ o alquilo $C_2 - C_{18}$, alquenilo $C_2 - C_{18}$, arilo $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar los radicales mencionados sustituidos en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

R^2 y/o R^3 son adicionalmente hidrógeno, alcoxi $C_1 - C_{18}$ o $-\text{COOR}^4$ dado el caso sustituidos por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

25 R^2 puede formar adicionalmente junto con R^1 un anillo, en este caso R^2 puede significar un grupo carbonilo, de modo que los grupos COOR^1 y R^2 forman conjuntamente un grupo anhídrido de ácido $-(\text{CO})-\text{O}-(\text{CO})-$,

R^4 tiene el mismo significado que el citado para R^1 , sin embargo puede ser diferente de este,

30 R^5 y R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo $C_1 - C_{18}$, o alquilo $C_2 - C_{18}$, alquenilo $C_2 - C_{18}$, arilo $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ dado el caso interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar los radicales mencionados sustituidos en cada caso con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, o pueden formar conjuntamente un anillo,

n es un número entero positivo de 2 a 10,

35 R^7 es un radical orgánico con n valencias con 1 a 50 átomos de carbono, que puede ser no sustituido o estar sustituido con halógeno, alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , carboxi, carboxi-alquilo C_1-C_8 , acilo C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{12} , hidroxilo o alquilo C_1-C_8 sustituido con hidroxilo, y/o puede exhibir uno o varios grupos $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$, $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ o $-(\text{CO})\text{O}-$ y

5 R^8 significa arileno C_6-C_{12} , cicloalquileo C_3-C_{12} , alquileo C_1-C_{20} no sustituidos o sustituidos con halógeno, alquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , carboxi, carboxi-alquilo C_1-C_8 , acilo C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_8 , arilo C_6-C_{12} , hidroxilo o alquilo C_1-C_8 sustituido con hidroxilo, o alquileo C_2-C_{20} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos $-(CO)-$, $-O(CO)O-$, $-(NH)(CO)O-$, $-O(CO)(NH)-$, $-O(CO)-$ o $-(CO)O$ o un enlace sencillo.

10 3. Masas para recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** el compuesto (IV) es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,3-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,8-octanodioldiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoldiacrilato, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, ditrimetilolpropanopenta- o -hexaacrilato, pentaeritritoltri- o -tetraacrilato, glicerol di- o -triacrilato, así como di- y poliácridatos de alcoholes de azúcar, o de poliesterpolioles, polieteroles, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2.000 g/mol, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1.178 g/mol, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 898 g/mol, así como uretanacrilatos o policarbonatacrlatos.

15 4. Masas para recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizadas porque** los compuestos (II) y (VI) son aldehídos aromáticos.

20 5. Masas para recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el compuesto (S) comprende por lo menos un compuesto (Sz) obtenible mediante reacción de por lo menos un compuesto carbonílico difuncional (A2) y/o por lo menos un compuesto (Ax) carbonílico más que difuncional con por lo menos un compuesto de acrilato difuncional (B2) y/o por lo menos un compuesto de acrilato (By) más que difuncional.

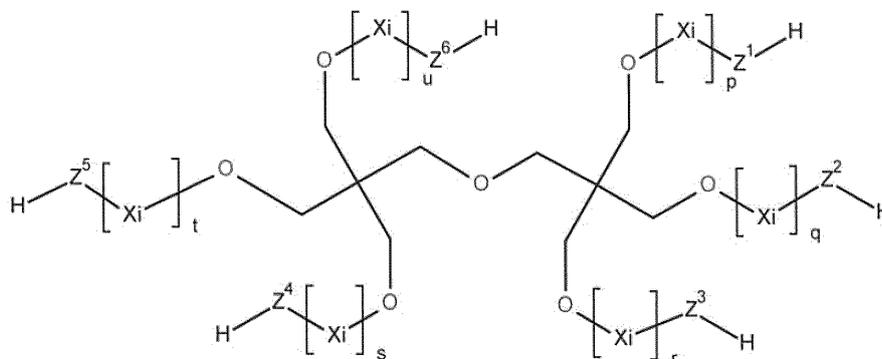
6. Masas para recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** el compuesto (S) comprende por lo menos un compuesto (Sz) obtenible mediante reacción de por lo menos un compuesto carbonílico difuncional (A2) con por lo menos un compuesto de acrilato difuncional (B2).

25 7. Masas para recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizadas porque** el compuesto (A2) es elegido de entre el grupo consistente en glioxal, malonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, capronaldehído, furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

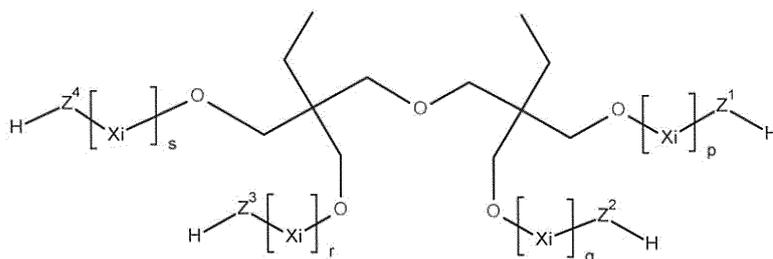
8. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizadas porque** el compuesto (B2) es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato y 1,6-hexanodioldiacrilato.

30 9. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizadas porque** el compuesto (By) es elegido de entre el grupo consistente en trimetilolpropanotriacrilato, gliceroltriacrilato, pentaeritritoltriacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

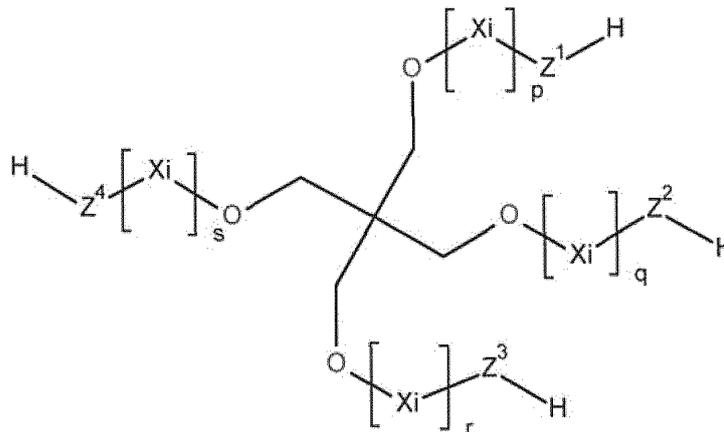
35 10. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los compuestos (C) son compuestos (C1) de la fórmula



o compuestos (C2) de la fórmula



o compuestos (C3) de la fórmula



en las que

- 5 Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 y Z^6 son en cada caso independientemente uno de otro un enlace sencillo o un radical de la fórmula $-(C=O)-R^3-S-$,

R^3 es un radical alquileo C_1 a C_6 divalente,

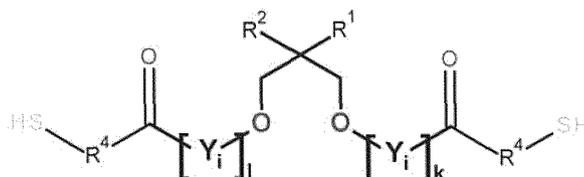
p , q , r , s , t , u , son en cada caso independientemente uno de otro cero o un número positivo entero de 1 a 5,

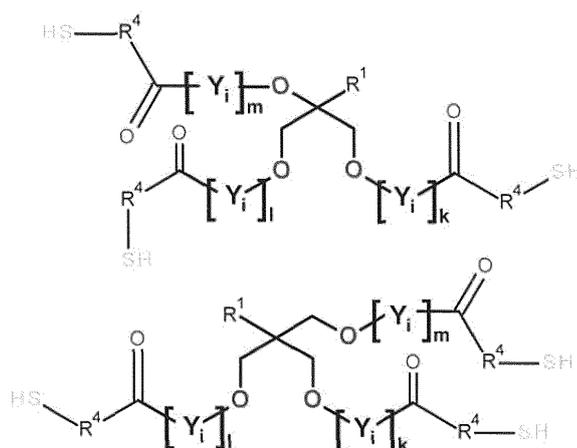
- 10 cada X_i para $i = 1$ hasta p , 1 hasta q , 1 hasta r , 1 hasta s , 1 hasta t y 1 hasta u , independientemente uno de otro puede ser elegido de entre el grupo consistente en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$,

en las que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo,

- 15 teniendo como condición que en el caso de los compuestos (C1) por lo menos cuatro de los radicales Z^1 a Z^6 representan un grupo de la fórmula $-(C=O)-R^3-S-$ y en el caso de los compuestos (C2) y (C3) por lo menos tres radicales Z^1 a Z^4 representan un grupo de la fórmula $-(C=O)-R^3-S-$.

11. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas porque** los compuestos (C) son compuestos (C4) con una funcionalidad de dos o tres, de las fórmulas





en las que

R^1 , R^2 son en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical alquilo C_1 - a C_4 ,

R^4 es metileno o 1,2-etileno,

5 k , l , m , n , son en cada caso independientemente uno de otro cero o un número positivo entero de 1 a 5,

cada Y_i para $i = 1$ hasta k , 1 hasta l , 1 hasta m y 1 hasta n , puede ser elegido independientemente uno de otro de entre el grupo consistente

en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$,

10 en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

12. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el compuesto (C) es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicoldi-(3-mercaptopropionato) (GDMP), trimetilolpropano tri-(3-mercaptopropionato) (TMPMP), trimetilolpropano trimercaptoacetato (TMPMA), éster de ácido 3-mercaptopropiónico de poli-1,2-propilenglicol de la masa molar 500 a 2.500 g/mol o éster de ácido 3-mercaptopropiónico de trimetilolpropano etoxilado de la masa molar de hasta 1.500 g/mol, pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato) (PETMP), pentaeritritoltetramercaptoacetato (PETMA), di-pentaeritritoltetra-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritoltetramercaptoacetato, di-pentaeritritolpenta-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritolpentamercaptoacetato, di-pentaeritritolhexa-(3-mercaptopropionato), di-pentaeritritolhexamercaptoacetato, di-Trimetilolpropanotetra-(3-mercaptopropionato), di-trimetilolpropanotetramercaptoacetato así como sus productos alcoxilados.

13. Masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el catalizador (E) es elegido de entre el grupo consistente en aminas primarias, secundarias y terciarias, fosfinas primarias, secundarias y terciarias, sales de amonio o fosfonio cuaternarios, iminas y sales de iminio.

14. Uso de las masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, como adhesivo.

25 15. Procedimiento para la fabricación de masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** se mezclan los componentes (S) y (C), así como de modo opcional adicionalmente los componentes (D) y/o (F) así como opcionalmente otros aditivos.

16. Procedimiento para el curado de masas para recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la temperatura ambiente no es mayor a 5 °C.

30