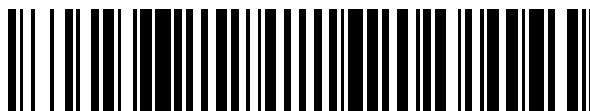


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 022**

51 Int. Cl.:

C07C 69/734 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/FR2014/051174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014 WO14188117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14731695 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2999690**

54 Título: **Productos de éter-ésteres acrilados multifuncionales, procedimiento de preparación y composiciones reticulables asociadas**

30 Prioridad:

23.05.2013 FR 1354651

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

31.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CICERON, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 715 022 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

Productos de éter-ésteres acrilados multifuncionales, procedimiento de preparación y composiciones reticulables asociadas

5 La presente invención se refiere a nuevos monómeros acrilados multifuncionales que son productos de éteres-ésteres acrilados basados en una mezcla de productos acrilados multifuncionales derivados de la reacción del ácido acrílico en déficit con un poliol multifuncional, un procedimiento de preparación, composiciones reticulables basadas en estos productos, productos terminados y utilidades de dichos productos acrilados como aglutinantes acrilados multifuncionales de funcionalidad elevada para composiciones reticulables de elevada densidad de reticulación y de baja contracción y, más particularmente, para composiciones de revestimientos pigmentadas o no, en particular de pinturas, barnices, tintas, adhesivos o composiciones de moldeo, de estanqueidad o de materiales compuestos de sellado químico.

15 Existen ya monómeros acrilados multifuncionales de funcionalidad elevada, de al menos 3 y que pueden llegar hasta 6 grupos acrilatos y son utilizados en aplicaciones de revestimiento como barnices o tintas para aumentar la densidad de reticulación y los rendimientos asociados de resistencia química o de dureza. El documento JP 2010 024380 divulga composiciones reticulables bajo la acción de radiación ultravioleta y divulga el producto resultante de la adición de Michael entre triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol.

20 No obstante, los monómeros multifuncionales acrilados existentes conducen a una mala flexibilidad, en particular para la aplicación de revestimientos, estando definida dicha flexibilidad en este caso en términos de resistencia al plegado determinada mediante el ensayo de plegado sobre un soporte cónico. Por tanto, el compromiso de dureza/flexibilidad es malo, así como la adherencia sobre sustratos, por ejemplo en aplicaciones para revestimientos como barnices o tintas. Esto está provocado esencialmente por un grado de reticulación (que se puede expresar mediante una elevada densidad de nódulos de reticulación por unidad de peso) demasiado elevada y la contracción asociada al gran número de insaturaciones que han reaccionado. Por otra parte, estos monómeros están basados en polioles multifuncionales específicos como diéteres de polioles de funcionalidad más baja, por ejemplo, 25 ditrimetilol-propano (DiTMP) o dipentaeritritol (DiPE), siendo estos productos de difícil acceso y con un coste que multiplica al de los polioles de partida, por ejemplo, para el DiTMP con respecto al trimetilol-propano (TMP) o para el DiPE con respecto al pentaeritritol (PE). Por tanto, se busca una solución práctica, más sencilla y menos costosa y, por tanto, partiendo de los polioles de partida como TMP o PE, esta solución debe resolver al mismo tiempo los problemas e inconvenientes técnicos anteriormente indicados con los productos existentes.

30 El posible recurso de la alcoxilación de dichos polioles de partida, que permitiría reducir la densidad de reticulación de los productos obtenidos, implica por otra parte a una pérdida de la reactividad, lo que no es aceptable ya que la reactividad es una de las propiedades esenciales exigidas, incluso la propiedad esencial de estos monómeros.

35 La solución de la presente invención resuelve estos inconvenientes con unos nuevos productos acrilados que tienen funcionalidades elevadas sin utilizar materias primas complicadas y costosas como poliésteres o estructuras dendrimeras, sino partiendo solamente de polioles de base frecuentemente utilizados en química y que garantizan una densidad de reticulación suficiente para los productos finales obtenidos sin ser demasiado elevada y con una contracción significativamente más baja, con un compromiso entre la dureza y la flexibilidad, como se definió con anterioridad, y una adherencia netamente mejorados.

40 La solución de la presente invención, como se define en las reivindicaciones, consiste en un producto acrilado que es una mezcla de productos que comprende poliéster-ésteres hiperramificados de estructura y composición controladas a partir de polioles comunes y de ácido acrílico, con una funcionalidad media elevada y perfectamente controlada en acrilatos mediante la superposición de reacciones sucesivas de esterificación y de eterificación mediante una adición de Michael. Están presentes estructuras hiperramificadas de elevada funcionalidad, las cuales mediante un alargamiento suficiente a través de una eterificación mediante adición de Michael permiten al mismo tiempo una funcionalidad elevada y una densidad de reticulación suficiente sin una contracción particular ni 45 problemas de adherencia o de compromiso de dureza/flexibilidad. El alargamiento mediante eterificación (mediante reacción de Michael) es controlado mediante la relación molar en déficit de ácido acrílico con respecto a los grupos OH de dicho poliol.

Entre las ventajas de esta solución con respecto a la técnica anterior, se pueden citar las siguientes:

- 50 - un control muy bueno de una estructura hiperramificada de poliéster-éster de acrilato (PEEA) de baja viscosidad, de bajo carácter hidrófilo (la casi totalidad de los grupos hidroxilo se consumen), de una funcionalidad muy elevada y manteniendo siempre una densidad moderada de enlaces dobles,
- esta estructura permite la obtención de películas fotorreticuladas de elevada flexibilidad sin pérdida de dureza,
- estos productos tienen una viscosidad muy inferior a la obtenida mediante una simple poliésterificación (adición de 55 un diácido) o mediante la polieterificación mediante simple deshidratación,
- otra ventaja particular e importante es su síntesis muy sencilla y muy práctica que solo necesita una etapa,

partiendo de una mezcla de reactivos de un poliol o una mezcla de polioles comunes con ácido acrílico en déficit estequiométrico, como únicos reactantes y con una catálisis ácida y un reflujo heteroazeotrópico para extraer el agua de esterificación y sin necesidad alguna de separación/purificación del producto final. Contrariamente a los productos corrientes, el producto no se lava pero se neutraliza, dando lugar a una mejora en los residuos de carbono mediante la reducción de materias efluentes (rendimiento limitado solo por la pérdida del agua de esterificación),

- el índice de hidroxilo final es muy bajo, dando lugar a un carácter hidrófilo con respecto a la tolerancia al agua o un elevado carácter hidrófobo, lo que minimiza el impacto sobre el medio ambiente.

Entre las otras ventajas de la solución según la presente invención, se puede citar, en particular, el hecho de que el producto según la invención es una mezcla de productos de estructura y composición bien controladas y reproducibles, obtenida en una sola etapa, utilizable directamente como tal para la aplicación final, sin necesidad de operaciones de separación de subproductos. Una ventaja particular de este producto final es el hecho de que tiene una distribución molecular con una presencia controlada del monómero acrilado de partida, que desempeña la función de diluyente reactivo para la composición de aplicación. En consecuencia, el producto final en general solo necesita la adición de diluyente reactivo complementario para ajustar su viscosidad. Por el contrario, es posible utilizar este diluyente reactivo complementario para los pesos moleculares medios del producto final más elevados, en función de la aplicación final y la viscosidad de aplicación necesaria. Una ventaja particular de dichos productos de la invención es su baja contracción de volumen a pesar de su funcionalidad elevada de acrilatos.

La invención se refiere en primer lugar a un producto acrilado, que es de hecho un monómero u oligómero acrílico multifuncional, el cual es el producto de reacción del ácido acrílico en déficit con un poliol multifuncional, con la obtención de una mezcla de monómeros y oligómeros multifuncionales acrilados, mediante reacciones a la vez de esterificación y de eterificación a través de una adición de Michael sobre el enlace doble del acrilato de los grupos hidroxilo en exceso portados por los ésteres acrílicos obtenidos.

El segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de dicho producto acrilado en forma de una mezcla de monómeros y oligómeros acrílicos multifuncionales.

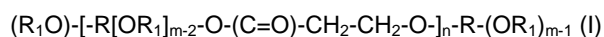
Otro objeto abarcado por la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un producto acrilado como se define según la presente invención.

Además, la invención abarca igualmente la utilización de dichos productos acrilados como una mezcla o composición de monómeros/oligómeros acrílicos multifuncionales en composiciones reticulables con una elevada densidad de reticulación y una baja contracción, en particular para composiciones de revestimiento pigmentadas o no, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos o composiciones de moldeo, de estanqueidad o de materiales compuestos o de sellado químico.

Finalmente, la invención abarca los productos terminados obtenidos mediante la utilización de un producto acrilado según la invención o mediante la reticulación de una composición reticulable de la invención (que comprende dicho producto acrilado), siendo seleccionados dichos productos entre: revestimientos pigmentados o no, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos o composiciones de moldeo, de estanqueidad o materiales compuestos o de sellado químico.

Por tanto, el primer objetivo de la presente invención se refiere a un producto acrilado multifuncional, en particular una mezcla o composición de monómeros y oligómeros multifuncionales acrilados, en la que el producto tiene una funcionalidad f de grupos acrilato por mol de dicho producto superior a 3, preferentemente entre 3 y 14 y, más preferentemente, de 4 a 14 y una densidad de dichos grupos de 4 a 12 mmol por g de dicho producto, en que el producto acrilado es el producto de reacción mediante esterificación y eterificación a través de una reacción de adición de Michael, entre al menos un poliol $R(OH)_m$ de funcionalidad m de al menos 3, preferentemente de 3 a 6, más preferentemente de 4 a 6 y el ácido acrílico (R_1OH), estando los grupos carboxi del ácido acrílico en déficit con respecto a los grupos hidroxilo de dicho poliol y en que el producto final comprende en su composición de producto final, al menos 3 acrilatos definidos según la fórmula general siguiente (I) y correspondiente a:

$n = 0$, $n = 1$ y $n = 2$ (presencia obligatoria de al menos estos 3 productos acrilados en dicho producto acrilado):



en la que R_1 es el radical acrililoilo ($-(C=O)-CH=CH_2$), siendo R el radical residual de dicho poliol $R(OH)_m$ y n es el número de unidades repetidas éter-éster obtenidas mediante la adición de Michael, de los OH residuales de los ésteres de acrilatos de hidroxilo formados mediante la esterificación parcial de dicho poliol (mediante adición de Michael) sobre los grupos acrilato de dichos ésteres acrilatos y en que dicho producto puede ser obtenido mediante reacciones simultáneas o sucesivas y alternadas de esterificación y de eterificación entre el ácido acrílico (R_1OH) y al menos un poliol $R(OH)_m$ con una funcionalidad m de al menos 3, preferentemente de 3 a 6, y con una relación global $r = CO_2H/OH$ que tiene un valor superior a $(m-1)/m$ y hasta 0,95.

Según una opción más particular de la invención, dicho producto comprende además un acrilato de fórmula general (I) correspondiente a $n = 3$. Esto significa que al menos 4 productos acrilados de la fórmula indicada y con n

indicados están presentes en la composición de dicho producto, en que dicho producto es dicha mezcla de monómeros y oligómeros de fórmula según (I). Todavía más particularmente, dicho producto comprende además un acrilato de fórmula general (I) correspondiente a $n = 4$, lo que significa que al menos están presentes los productos acrilados de fórmula (I) indicada, monómeros y oligómeros correspondientes a $n = 0$ y $n = 1$ y $n = 2$ y $n = 3$ y $n = 4$.

5 En la presente invención, se consideran "monómeros" los productos con $n = 0$ y 1 y "oligómeros" los de n de al menos 1.

Como polioles adecuados que pueden ser utilizados para la preparación del producto definido según la presente invención, se pueden citar polioles o mezclas de polioles con una funcionalidad de al menos 3, preferentemente de 3 a 6 y, más preferentemente, de 4 a 6.

10 Según una variante, el producto de la invención es una mezcla de productos de fórmula general (I) con una distribución molecular tal que para un 80% en peso de dicha distribución, n varía de 0 a 4 y para menos de 20% de dicha distribución n es superior a 4, preferentemente con un peso medio numérico correspondiente M_n de 300 a 3000 y más preferentemente 300 a 2500 Dalton. Todos los valores de M_n proporcionados en lo que sigue están en Dalton.

15 Según una opción preferida, dicho producto es obtenido a partir de un poliol que tiene una funcionalidad de al menos 4 y que comprende productos lineales según la fórmula general (I) y, además, al menos un producto de estructura ramificada (o de cadena ramificada), preferentemente hiperramificado.

20 Debe apreciarse que una estructura ramificada según la invención es una estructura que comprende al menos un injerto lateral sobre la cadena principal, siendo ambos, injerto y cadena principal, de la misma naturaleza. Una estructura hiperramificada según la presente invención es una estructura que tiene una molécula de al menos 12 injertos de orden 2 o de segunda generación, portados por injertos de orden 1 o de primera generación portados por la cadena principal.

Más particularmente, el producto según la invención puede ser obtenido mediante reacciones simultáneas o sucesivas y alternadas de esterificación y eterificación, entre a moles de ácido acrílico (R_1OH) y b moles de al menos un poliol $R(OH)_m$ de funcionalidad m de al menos 3, preferentemente de 3 a 6, con una relación global r en equivalentes $r = a/(m * b) = CO_2H/OH$ que tiene un valor de $1,02 * (m-1)/m$ a $0,95$, preferentemente de $1,035 * (m-1)/m$ a $0,95$. Dicho poliol se puede seleccionar entre monómeros de polioles y/o oligómeros de polioles y en este último caso (oligómeros de polioles) con un peso molecular medio numérico M_n que no sobrepasa 600, preferentemente no sobrepasa 400. Un monómero de poliol adecuado para la invención se puede seleccionar entre: pentaeritritol (PET), trimetilol-propano (TMP), pentaeritritol alcoxilado, trimetilol-propano alcoxilado, glicerol alcoxilado, sorbitol, eritritol, xilitol, preferentemente pentaeritritol, trimetilol-propano, pentaeritritol alcoxilado, trimetilol-propano alcoxilado o sorbitol. Preferentemente, cuando dicho poliol esta alcoxilado, hay de 1 a 4 unidades alcoxi. Un oligómero de poliol adecuado se puede seleccionar entre: poliéter-polioles, poliéster-polioles u oligómeros acrílicos hidroxilados. Los oligómeros acrilados hidroxilados pueden ser, por ejemplo, oligómeros de copolímeros basados en (met)acrilatos de hidroxil-alquilo, en que la proporción de dicho (met)acrilato de hidroxil-alquilo establece la funcionalidad de dicho oligómero.

35 Dicho producto de la invención puede ser obtenido a partir de una mezcla de polioles como se define con anterior. Más particularmente, además de dicho poliol con una funcionalidad de al menos 3, está presente un segundo poliol diferente del primero y con una funcionalidad de al menos 2. Esta opción permite ajustar así la funcionalidad media f y la compatibilidad del aglutinante con los demás componentes en función de la aplicación final.

40 La longitud de la cadena de dicho producto acrilado según la invención se caracteriza por el índice n , que corresponde al número de restos éter-éster encadenados, mediante reacciones sucesivas de adición de Michael, de un OH de dicho poliol sobre el ácido acrílico, seguida de la esterificación de un OH residual (entre $m-1$) de dicho poliol por otra molécula de ácido acrílico cuya insaturación puede ser objeto nuevamente de otra adición de Michael por un OH de otra molécula de dicho poliol. Un índice n medio puede ser estimado para una conversión total a partir de la relación de equivalentes $r = CO_2H/OH$ y la funcionalidad m de dicho poliol mediante la relación siguiente:

$$n = [(1-r)/(r-1 + 1/m)]$$

A partir del n medio, es posible calcular un peso molecular medio numérico M_n teniendo en cuenta el peso molecular (P_m) de las unidades repetidas y de la fórmula I anteriormente descrita.

50 Igualmente, una funcionalidad media de grupos acrilatos por producto acrilado puede ser estimada (calculada) a partir del n medio anteriormente descrito y de la funcionalidad m de dicho poliol y la fórmula I. Debe apreciarse que en el caso de una mezcla de 2 polioles de funcionalidades m_1 y m_2 con proporciones molares x_1 y x_2 ($x_1 + x_2 = 1$), respectivamente, en dicha mezcla, en este caso, la funcionalidad m que va a ser utilizada es la media numérica (molar) de los dos polioles según la relación siguiente:

55 $m \text{ media} = x_1 * m_1 + x_2 * m_2$

En el caso de una mezcla de varios polioles I de funcionalidades m_i y de proporciones molares x_i ($\sum_i x_i = 1$), la

funcionalidad media m será igual a $m = \sum_i x_i * m_i$.

Preferentemente, el valor m medio puede variar de 0,3 a 12 y más preferentemente de 0,35 a 10.

El segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto según la invención como se describe con anterioridad, método que comprende las etapas siguientes:

- 5 i) la mezcla en un reactor de ácido acrílico y dicho poliol en proporciones tales que la relación global en equivalente $r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$ esté en un intervalo de un valor superior a $(m-1)/m$ y hasta 0,95, preferentemente de $1,02 * (m-1)/m$ a 0,95, más preferentemente de $1,035 * (m-1)/m$ a 0,95, en presencia de un catalizador ácido de esterificación y un disolvente que forma un azeótropo con agua, para formar la mezcla de reacción, seguido de
- 10 ii) la colocación bajo reflujo de dicha mezcla de reacción, con reacciones simultáneas o sucesivas y alternadas de esterificación, mediante reacción de ácido acrílico con un hidroxilo de dicho poliol y de esterificación, mediante reacción de adición de Michael de un grupo hidroxilo de dicho poliol sobre un grupo acrilato formado y la eliminación progresiva del agua de esterificación,
- iii) continuar la reacción hasta el consumo completo de las funciones OH mediante adición de Michael, y
- 15 iv) neutralización de dicho catalizador ácido antes de la recuperación de dicho producto final, por eliminación de dicho disolvente, sin que sea necesaria otra etapa específica de purificación.

El disolvente que forma un azeótropo con agua se selecciona, en particular, entre heptano o tolueno o una mezcla de estos disolventes con una relación de volumen de 25/75 a 75/25. La proporción en peso del disolvente en la mezcla de reacción varía de 10 a 40%. El intervalo de reflujo de la etapa ii) se sitúa preferentemente de 95 a 130 °C, más preferentemente de 100 a 120 °C. Como catalizador ácido de esterificación se pueden utilizar ácidos como

20 ácido metano-sulfónico (AMS) o ácido p-tolueno-sulfónico (APTS), H_2SO_4 y, preferentemente, ácido p-tolueno-sulfónico. Preferentemente, la proporción de catalizador es de 1 a 10%, más preferentemente de 2 a 5% en peso con respecto a dicho poliol. El consumo de grupos (o funciones) OH puede ser controlado mediante la medición del índice de OH del producto acabado. Igualmente, el consumo de grupos CO_2H puede ser controlado mediante la medición del índice de ácido de dicho producto. Preferentemente, en el producto final, se consume más de un 95%

25 de los OH de partida o son convertidos en forma de éster y de éter. Preferentemente, el índice OH correspondiente al producto final es inferior a 6 mg de KOH/g como el índice de ácido que permanece igualmente inferior a 6 mg de KOH/g. La neutralización del catalizador ácido se realiza mediante un agente neutralizante orgánico soluble como, por ejemplo, mediante una amina, como terciaria o secundaria, o mediante un agente neutralizante mineral sólido, por ejemplo, como carbonato de sodio, en forma de lecho neutralizante sobre el que puede ser filtrada la mezcla de

30 reacción.

Debe apreciarse, en particular, la ventaja de este procedimiento que permite, mediante una mezcla de reacción única (ácido acrílico y poliol o mezcla de polioles) y la regulación simple de la relación $r = \text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$, de tener un producto final acrilado multifuncional, que tiene una distribución molecular bien definida y controlada, con el uso de dicho producto tal como es obtenido, sin necesidad de separación o purificación del producto final, incluso sin

35 necesidad obligatoria de dilución y ajuste de la viscosidad para la aplicación final. Esta última ventaja se debe a la presencia del monómero correspondiente a $n = 0$ en dicho producto, que desempeña la función interna de diluyente reactivo para la aplicación final. Esto demuestra de forma complementaria las ventajas de dicho procedimiento y de la presente invención en general.

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un producto como se describe con anterioridad u obtenido mediante un procedimiento como se define con anterioridad según la invención.

40

Esta composición puede comprender además de dicho producto acrilado de la invención, en particular en el caso de que el Mn sea superior a 1000 y preferentemente superior a 1500, al menos un diluyente reactivo seleccionado entre monómeros acrílicos preferentemente multifuncionales. La función esencial de este diluyente, si es necesaria, es

45 ajustar la viscosidad en función de la aplicación final.

Más particularmente, dicha composición es reticulable por radiación, en particular bajo UV en presencia de un sistema fotoiniciador o mediante haz de electrones (EB) y en ausencia en este caso de sistema fotoiniciador y/o mediante un sistema de iniciación radicalaria térmica, en particular mediante un sistema de inicio de peróxidos (P-cure) y/o mediante la adición de Michael (M-cure) o mediante un sistema mixto, en particular mediante reticulación

50 dual (dual cure), en el que están presentes los dos sistemas anteriormente citados.

Dicha composición reticulable es más particularmente una composición de revestimientos pigmentados o no, preferentemente escogidos entre: pintura, barniz, tinta, adhesivo y revestimiento de gel ("gel coat") o una composición para finalidades en 3D (tridimensionales) mediante capas sucesivas o una composición de moldeo o una composición de estanqueidad o una composición de material compuesto o una composición de sellado químico.

55

La invención abarca también la utilización de dicho producto como se describe con anterioridad u obtenido mediante

un procedimiento como se define según la invención en composiciones reticulables, en particular que tienen un bajo grado de contracción. Más particularmente, esta utilización se aplica a composiciones de revestimientos pigmentadas o no, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos y revestimientos de gel ("gel coat") o composiciones para objetos en 3D (tridimensionales) mediante capas sucesivas o de las composiciones de moldeo, de estanqueidad o de materiales compuestos o de sellado químico.

Finalmente, la invención se refiere también a los productos acabados obtenidos, que proceden de la utilización de al menos un producto como se define con anterioridad u obtenido mediante un procedimiento como se define con anterioridad según la invención o de la reticulación de una composición reticulable como se define con anterioridad según la invención y, preferentemente, productos acabados escogidos entre revestimientos pigmentadas o no, en particular entre pinturas, barnices, tintas, adhesivos o revestimientos de gel ("gel coat") o de objetos en 3D (tridimensionales) mediante capas sucesivas o de piezas moldeadas, o de juntas de estanqueidad o de materiales compuestos o de sellado químico.

Los ejemplos que siguen se presentan con carácter de ilustración de la invención y de sus rendimientos y no limitan en modo alguno el alcance de la invención.

15 Ejemplos

1) Materias primas utilizadas (véase tabla 1)

Tabla 1: materias primas utilizadas.

Nombre comercial (REF)	Nombre químico	Nombre abreviado	Proveedor	Función según la invención	Funcionalidad
Penta radcure	Pentaeritritol	PET	Perstorp	poliol	4
Laminillas de TMP (hidro)	Trimetilol-propano	TMP	BASF	poliol	3
Ácido acrílico glacial	Ácido acrílico	AA	Arkema	Ácido acrílico	1
Tolueno	Tolueno	Tol	TOTAL	Disolvente	
MSA E-pure	ácido metano-sulfónico	AMS	Arkema	Catalizador	
Hidroquinona extra pura	Hidroquinona	HQ	Rhodia	Inhibidor	
Escamas de para-metoxi-fenol	Éter metílico de hidroquinona	EMHQ	Rhodia	Inhibitor	
CN131B	Epoxiacrilato	O-1	Sartomer	Oligómero de acrilato	
Darocur® 1173	2-hidroxi-2-metil-fenil-propano-1-ona	PI-1	BASF	Fotoiniciador	
Dipropilamina	Dipropilamina		BASF	Neutralizante	
SR 399	Hexaacrilato de dipentaeritritol		Sartomer	Producto acrilado de referencia frente al estado de la técnica	6

2) preparación de los productos según la invención.

2.1) Modo operatorio para los ejemplos según la invención (ejemplos 1 a 4)

La relación r citada a continuación en los ejemplos corresponde a la relación r de equivalentes de CO₂H/OH.

Ejemplo 1 PET con r = COOH/OH = 0,93 (invención)

En un reactor de 1 litro equipado con un agitador de paletas y que tiene por encima un serpentín con refrigerante (dispositivo que permite la reposición continua del agua de esterificación bajo reflujo de disolvente), una entrada para aire (barboteo de aire) y una sonda termométrica, se introducen: 450,35 g de ácido acrílico (AA) (6.2263 mol),

ES 2 715 022 T3

228,36 g de pentaeritritol (PET) (1,6714 mol), 301,38 g de tolueno, 13,83 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,1004 mol), 4,50 g de hidroquinona (HQ), 1,58 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

- 5 La mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 14 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (comienzo de la ebullición) hasta 117 °C en el momento de la detención de la esterificación, efectuada mediante enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 117,5 ml de agua.

Esta fase orgánica se neutraliza a 50 °C con 17,34 g de dipropilamina (0,1864 mol) y bajo agitación durante 1 h antes de una destilación bajo vacío a 80-95 °C y 200-100 milibares hasta la eliminación completa del disolvente (con tolueno residual <0,1%).

- 10 Se obtiene un producto poli(éter-éster)poliacrilato A-1 que tiene las características siguientes:

Aspecto: límpido

Turbidez: 4%

Viscosidad a 25 °C: 7,4 Pa.s

Acidez residual o índice de ácido del producto: 4,6 mg de KOH/g

- 15 Índice OH del producto: 0,73 mg de KOH/g

Se realiza, mediante simple mezcla en frío, una formulación F-1 según la composición centesimal siguiente:

A-1: 20%

O-1: 76%

PI-1: 4%

- 20 Características de la formulación F-1:

Reactividad: 15 m/min.

Dureza Persoz: 77 s

Flexibilidad: 4 mm

Resistencia a la acetona:>300 s

- 25 Ejemplo 2: PET pero con $r = 0,85$ (invención)

467,45 g de ácido acrílico (AA) (6,4924 mol), 259,34 g de pentaeritritol (PET) (1,9069 mol), 251,19 g de tolueno, 15,71 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,1145 mol), 4,67 g de hidroquinona (HQ), 1,64 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

- 30 La mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 19 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (comienzo de la ebullición) a 120 °C en el momento de la detención de la esterificación efectuada por enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 122 ml de agua. La neutralización de la fase orgánica y la eliminación (destilación) del disolvente y recuperación del producto acabado son similares a como se describe para el ejemplo 1.

Se obtiene un producto de poli(éter-éster)poliacrilato A-2 que tiene las características siguientes:

- 35 Aspecto: límpido

Turbidez: 5,5%

Viscosidad a 25 °C: 72 Pa.s.

Acidez residual (índice de ácido): 1,3 mg de KOH/g

Índice de OH del producto: <5

- 40 Ejemplo 3: TMP con $r = 0,75$ (invención)

372,02 g de ácido acrílico (AA) (5,1669 mol), 307,65 g de trimetilol-propano (TMP) (2,2959 mol), 301,14 g de tolueno, 14,17 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,1033 mol), 3,72 g de hidroquinona (HQ), 1,30 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

La mezcla de reacción se lleva bajo reflujo durante 13 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (comienzo de la ebullición) a 120 °C en el momento de la detención de la esterificación efectuada mediante enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 98 ml de agua. La neutralización de la fase orgánica y la eliminación (destilación) del disolvente y recuperación del producto acabado son similares a las descritas para el ejemplo 1.

- 5 Se obtiene así un producto de poli(éter-éster)poliacrilato A-3 que tiene las características siguientes:

Aspecto: límpido

Turbidez: 4,2%

Viscosidad a 25 °C: 8,2 Pa.s

Acidez residual (índice de ácido): 3,3 mg de KOH/g

- 10 Índice de OH del producto: <5

Ejemplo 4: TMP con $r = 0,70$ (invención)

360,19 g de ácido acrílico (AA) (5,0026 mol), 319,15 g de trimetilol-propano (TMP) (2,3817 mol), 301,11 g de tolueno, 14,70 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,1072 mol), 3,60 g de hidroquinona (HQ), 1,26 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

- 15 La mezcla de reacción se pone bajo reflujo durante 15 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (inicio de ebullición) a 119 °C en el momento de la detención de la esterificación efectuada mediante enfriando del medio de reacción, después de haber destilado 97,5. ml de agua. La neutralización de la fase orgánica y la eliminación (destilación) del disolvente y la recuperación del producto acabado son similares a como se describe para el ejemplo 1.

- 20 Se obtiene un producto de poli(éter-éster)poliacrilato A-4 que tiene las características siguientes:

Aspecto: límpido

Turbidez: 4,6%

Viscosidad a 25 °C: 68 Pa.s

Acidez residual (índice de ácido): 3,2 mg de KOH/g

- 25 Índice de OH del producto: <5

Ejemplo 5: mezcla de PET + TMP, $r = 0,92$ (invención)

462,15 g de ácido acrílico (AA) (6,4188 mol), 189,69 g de pentaeritritol (PET) (1,3948 mol), 62,30 g de TMP (0,4649 mol), 264,36 g de tolueno, 15,25 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-aq) (0,1112 mol), 4,62 g de hidroquinona (HQ), 1,62 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

- 30 La mezcla de reacción se pone bajo reflujo durante 20 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (inicio de ebullición) a 120 °C en el momento de la detención de la esterificación efectuada mediante enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 80 ml de agua. La neutralización de la fase orgánica y la eliminación (destilación) del disolvente y la recuperación del producto acabado son similares a como se describe para el ejemplo 1.

- 35 Se obtiene un producto poli(éter-éster)poliacrilato A-5 que tiene las características siguientes:

Aspecto: límpido

Turbidez: 8,7%

Viscosidad a 25 °C: 2,6 Pa.s.

Acidez residual (índice de ácido): 5,1 mg de KOH/g

- 40 Índice OH del producto: <5

Ejemplo 6: mezcla de PET + TMP, $r = 0,75$ (invención)

382,69 g de ácido acrílico (AA) (5,3152 mol), 74,04 g de pentaeritritol (PET) (0,5444 mol), 219,7 g de TMP (1,6356 mol), 301,17 g de tolueno, 17,76 g de ácido metano-sulfónico en solución acuosa al 70% (AMS-AQ) (0,1295 mol), 3,83 g de hidroquinona (HQ), 1,34 g de éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

La mezcla de reacción se pone bajo reflujo durante 11 horas, pasando así de una temperatura de 100 °C (inicio de ebullición) a 118 °C en el momento de la detención de la esterificación efectuada mediante enfriamiento del medio de reacción, después de haber destilado 73 ml de agua. La neutralización de la fase orgánica y la eliminación (destilación) del disolvente y la recuperación del producto acabado son similares a como se describe para el ejemplo 1.

5

Se obtiene un producto de poli(éter-éster)poliacrilato a-6 que tiene las características siguientes:

Aspecto: límpido

Turbidez: 11,7%

Viscosidad a 25 °C: 48 Pa.s

10 Acidez residual (índice de ácido): 1,26 mg de KOH/g

Índice de OH del producto: <5

Se comprueba en todos estos ejemplos que el agua eliminada (destilada) corresponde a una esterificación casi completa de los grupos carboxi del producto AA.

Las características moleculares de los productos obtenidos se recogen a continuación en la tabla 2.

15 Tabla 2: Características moleculares de los productos preparados según la invención

Ejemplo de REF	Poliol	Funcionalidad poliol (o media frente a mezcla)	r = CO ₂ /OH	n media calc.	Mn calc. (g/mol)	Mn GPC	Número medio de acrilatos por cadena calc.	Acrilatos mmol/g calc.
A-1	PET	4	0,93	0,39	468	740	4,78	10,21
A-2	PET	4	0,85	1,5	799		7,00	8,76
A-3	TMP	3	0,75	3,0	1022		6,00	5,87
A-4	TMP	3	0,70	9,0	2474		12,00	4,85
A-5	PT/TMP	3,75	0,93	0,43	460		4,50	9,79
A-6	PT/TMP	3,25	0,75	4,33	1271		8,67	6,82

Tabla 3: Distribución en % en peso según n (mediante cromatografía líquida HPLC)

Ejemplo REF	N = 0	N = 1	N = 2	N = 3	N = 4	N >4
A-1	44%	14%	8%	8%	6%	20%

Modos de medición y caracterización

20 Determinación del aspecto: Se observa visualmente el producto a la luz del día, a través de un frasco de vidrio blanco de 60 ml y se distingue si el producto es:

- Límpido: ninguna turbidez, es comparable al agua,
- Velado: no permite una visión neta a través del frasco,
- Turbio: frasco opaco, ninguna imagen puede ser percibida a través del frasco.

25 Determinación de la turbidez: Es el porcentaje de luz difundida con respecto a la luz total transmitida por la muestra contenida en un recipiente transparente de 50 ml (60 mm x 40 mm x 20 mm). La medición se efectúa utilizando un espectro-colorímetro "Colorquest XE"® Hunterlab.

30 Determinación de la viscosidad Noury: Se mide el tiempo de recorrido, en el líquido que va a ser caracterizado, de una bola de acero sometida a la gravedad. La norma AFNOR XP.T51-213 precisa en particular la geometría del recipiente, el diámetro de la bola (2 mm) y el recorrido de la bola (104 mm). En estas condiciones, la viscosidad dinámica es proporcional al tiempo de recorrido de la bola con: 1 segundo ↔ 0,1 Pa.s.

- Determinación de la acidez residual: Se expresa la acidez del producto que va a ser caracterizado en miligramos de potasa equivalentes por gramo de producto. Para esto, se efectúa una dosificación ácido-base en las condiciones siguientes: un peso m de producto (alrededor de exactamente 10 gramos) se disuelve en 50 ml de una mezcla de tolueno/etanol (2 vol/1 vol). Después de que se completa la disolución, se titula con una solución de potasa con una normalidad N (alrededor de aproximadamente 0,1 N). El punto equivalente se detecta mediante un electrodo combinado que gobierna una bureta automática (aparato de titulación automática "716 DMS Titrino"® Metrohm) que suministra el volumen equivalente V_E . Después de la realización un ensayo en blanco (50 ml de mezcla de tolueno/etanol solamente) que permite determinar el volumen equivalente V_B , se calcula el índice de ácido (IA) mediante la fórmula $IA = (V_E - V_B) * N * 56,1/m$.
- 5
- 10 Determinación de la reactividad: La formulación F### se aplica en forma de película de 12 μm sobre una carta de contraste ("Penoparc charts from 1B"® Leneta), seguidamente se reticula por medio de una lámpara Fusion de Hg de 120 W/cm. Se mide la velocidad de paso mínima necesaria (en m/min) para obtener una película seca al tocar.
- Mediante los ensayos siguientes de dureza, flexibilidad y resistencia a la acetona, las películas fotorreticuladas se dejan en un recinto climatizada ($t = 23\text{ }^\circ\text{C}$) durante 24 horas después de la reticulación y antes de las mediciones.
- 15 Determinación de la dureza Persoz: La formulación que va a ser examinada es aplicada en forma de película de 100 μm sobre una placa de vidrio y se reticula mediante una lámpara Fusion de Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min.
- Se mide el número de oscilaciones antes de la atenuación de las oscilaciones (paso de 12° a 4° de amplitud) de un péndulo en contacto con la placa de vidrio revestida siguiendo la norma ISO 1522.
- 20 Determinación de la flexibilidad: La formulación F### es aplicada en forma de película de 100 μm sobre una placa de acero lisa de 25/10 mm de grosor (D-46® Q-Panel), seguidamente se reticula mediante una lámpara Fusion de Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min.
- Se dobla la placa revestida sobre husillos cilíndricos siguiendo la norma ISO 1519. Se expresa el resultado como el valor (en mm) del radio de curvatura más bajo que se puede aplicar al revestimiento sin que se fisure ni se despegue del soporte.
- 25
- Determinación de la resistencia a la acetona: La formulación F### es aplicada en forma de película de 12 μm sobre una placa de vidrio, seguidamente se reticula mediante una lámpara Fusion de Hg de 120 W/cm a una velocidad de 8 m/min. El revestimiento se frota con un trapo empapado de acetona. El resultado es el tiempo (expresado en segundos) a partir del cual la película se despega y/o se disgrega.
- 30
- Peso molecular medio numérico M_n : Calculado según el procedimiento indicado en la descripción y/o medido mediante GPC en THF como disolvente y M_n expresado en equivalentes de poliestireno sobre columnas calibradas con patrones de poliestireno.
- Acrilatos por unidad de peso calculados a partir de un balance de materiales y/o medidos mediante RMN C^{13} : distribución (%) en peso de n : mediante HPLC con un detector de UV (230 nm) de serie de diodos.
- 35 Tolerancia al agua: La medición directa de la cantidad límite a partir de la cual la mezcla de agua-producto se enturbia por segregación (a temperatura ambiente) es poco precisa. Este es el motivo por el que se recurre a un método indirecto: se mide el punto de turbidez (temperatura de disgregación agua-producto) para 2 composiciones conocidas (alrededor de exactamente 2 y 4% de agua, por ejemplo); seguidamente, se determina la composición límite de disgregación mediante interpolación lineal de este valor a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$).
- 40 Contracción: Se mide mediante el radio de curvatura de una película estándar reticulada (después de la reticulación) con 3 niveles distinguidos de curvatura provocados por la contracción (la contracción crea tensiones internas en la película que la hacen curvarse) con un radio de curvatura inversamente creciente con la contracción:
- 1) radio cero (0: mejor resultado)
 - 2) radio entre 10 y 20 cm.
- 45
- 3) radio <5 cm
- Resultados de evaluación: Estos resultados se recogen en la tabla 4 siguiente sobre las formulaciones.

ES 2 715 022 T3

Tabla 4: Resultados de rendimiento de las composiciones de revestimiento

Todas las formulaciones ensayadas son idénticas a la composición de la formulación F-1 descrita en la página 11.

REF del producto acrilado en la formulación ensayada →	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	SR 399
Rendimiento ensayado							
Reactividad (m/min)	15	15	10	10	10	<5	25
Dureza Persoz	77	68	46	50	94	54	135
Flexibilidad	4	<3	<3	<3	4	>3	10
Resistencia a la acetona (s)	>300	>300	65	60	>300	205	>300
Contracción curvatura (cm)	10 - 20	10 - 20	0	0	10 - 20	0	<5
Tolerancia frente al agua (%)	0,6						1,25

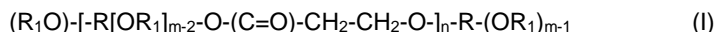
Todas las formulaciones ensayadas son iguales a F-1 descrita en la página 11, salvo en cuanto a la medición de la contracción en que se utiliza la formulación F-2siguiente:

- 5 - Producto acrilado según la invención (A-1 a A-6) y producto de referencia: 96%.
 - PI-1: 4%

REIVINDICACIONES

1. Producto acrilado multifuncional, caracterizado por que tiene una funcionalidad media f superior a 3, preferentemente entre 3 y 14 y, más preferentemente, de 4 a 14 en grupos acrilato por mol de dicho producto y una densidad de estos grupos de 4 a 12 mmoles por g de dicho producto, que es el producto de reacción mediante esterificación y por eterificación a través de una reacción de adición de Michael, entre al menos un poliol $R(OH)_m$ de funcionalidad m de al menos 3, preferentemente de 3 a 6, más preferentemente de 4 a 6 y el ácido acrílico (R_1OH), estando los grupos carboxi del ácido acrílico en déficit con respecto a los grupos hidroxilo de dicho poliol y en que el producto final comprende en su composición al menos 3 acrilatos definidos según la fórmula general (I) siguiente y correspondiente a:

10 $n = 0, n = 1, n = 2:$



15 en la que R_1 es el radical acrililo ($-(C=O)-CH=CH_2$), siendo R el radical residual de dicho poliol $R(OH)_m$ y n es el número de unidades repetidas éter-éster obtenidas mediante la adición de Michael, de los OH residuales de los ésteres de acrilatos de hidroxilo formados mediante la esterificación parcial de dicho poliol (mediante adición de Michael) sobre los grupos acrilatos de dichos ésteres acrilatos y en que dicho producto puede ser obtenido mediante reacciones simultáneas o sucesivas y alternadas de esterificación y de eterificación entre el ácido acrílico (R_1OH) y al menos un poliol $R(OH)_m$ con una funcionalidad m de al menos 3, preferentemente de 3 a 6, y con una relación global $r = CO_2H/OH$ que tiene un valor superior a $(m-1)/m$ y hasta 0,95

20 2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además un acrilato de fórmula general (I) correspondiente a $n = 3$.

3. Producto según la reivindicación 2, caracterizado por que comprende además un acrilato de fórmula general (I) correspondiente a $n = 4$.

25 4. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que es una mezcla de productos de fórmula general (I) con una distribución molecular tal que, para al menos un 80% en peso de dicha distribución, n varía de 0 a 4 y para menos de 20% de dicha distribución n es mayor que 4, preferentemente con un peso medio numérico correspondiente M_n de 300 a 3000 y más preferentemente de 300 a 2500.

5. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho poliol tiene una funcionalidad de al menos 4 y por que dicho producto comprende productos lineales según la fórmula general (I) y además al menos un producto de estructura ramificada (o de cadena ramificada), preferentemente hiperramificada.

30 6. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha relación global $r = CO_2H/OH$ es de $1,02 * (m-1)/m$ a 0,95 y preferentemente de $1,035 * (m-1)/m$ a 0,95.

7. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho poliol se selecciona entre monómeros de polioles y/o oligómeros de polioles de M_n (oligómeros de polioles) que no sobrepasa 600, preferentemente que no sobrepasa 400.

35 8. Producto según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho poliol es un monómero de poliol y se selecciona entre: pentaeritritol, trimetilol-propano, pentaeritritol alcoxilado, trimetilol-propano alcoxilado, glicerol alcoxilado, sorbitol, eritritol, xilitol, preferentemente pentaeritritol, trimetilol-propano, pentaeritritol alcoxilado, trimetilol-propano alcoxilado o sorbitol.

40 9. Producto según la reivindicación 7, caracterizado por que dicho poliol es un oligómero de poliol entre poliéter-polioles, poliéster-polioles, oligómeros acrílicos hidroxilados.

10. Producto según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que además de dicho poliol con una funcionalidad de al menos 3, está presente un segundo poliol diferente del primero con una funcionalidad de al menos 2.

45 11. Procedimiento de preparación de un producto como se define según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende:

i) la mezcla en un reactor de ácido acrílico y dicho poliol en proporciones tales que la relación en moles global $r = CO_2H/OH$ está en un intervalo de un valor superior a $(m-1)/m$ y hasta 0,95, preferentemente de $1,02 * (m-1)/m$ a 0,95 y más preferentemente de $1,035 * (m-1)/m$ a 0,95, en presencia de un catalizador ácido de esterificación y de un disolvente que forma un azeótropo con agua, para formar la mezcla de reacción, seguido de

50 ii) la colocación bajo reflujo de dicha mezcla de reacción, con reacciones simultáneas o sucesivas y alternadas de esterificación, mediante reacción del ácido acrílico con un hidroxilo de dicho poliol y de eterificación, mediante reacción de adición de Michael de un grupo hidroxilo de dicho poliol sobre un grupo acrilato formado y la eliminación progresiva del agua de esterificación,

iii) continuar la reacción hasta el consumo completo de las funciones OH mediante adición de Michael, y

iv) neutralización de dicho catalizador ácido antes de la recuperación de dicho producto final, por eliminación de dicho disolvente, sin que sea necesaria otra etapa específica de purificación.

5 12. Composición reticulable, caracterizada por que comprende al menos un producto como se define según una de las reivindicaciones 1 a 10 u obtenido mediante un procedimiento como se define según la reivindicación 11.

13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada por que para un Mn superior a 1000, preferentemente superior a 1500, comprende además al menos un diluyente reactivo seleccionado entre monómeros acrílicos, preferentemente multifuncionales.

10 14. Una composición según la reivindicación 12 o 13, caracterizada por que es una composición reticulable mediante radiación, en particular UV en presencia de sistema fotoiniciador o mediante haz de electrones (EB) y en ausencia de un sistema fotoiniciador y/o mediante un sistema de iniciación radicalaria térmica, en particular un sistema de iniciación de peróxido (P-cure) y/o mediante adición de Michael (M-cure) o un sistema mixto, en particular mediante reticulación dual (dual-cure).

15 15. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada por que se trata de una composición de revestimientos pigmentados o no, preferentemente entre pinturas, barnices, tintas, adhesivos y revestimientos de gel ("gel coat") o de una composición para objetos en 3D (tridimensionales) para capas sucesivas o una composición de moldeo o de una composición de estanqueidad o una composición de material compuesto o de una composición de sellado químico.

20 16. Utilización de un producto como se define según una de las reivindicaciones 1 a 10 u obtenido mediante un procedimiento como se define según la reivindicación 11, en composiciones reticulables, en particular que tienen un bajo grado de contracción.

25 17. Utilización según la reivindicación 16, caracterizada por que se aplica a composiciones de revestimientos pigmentados o no, en particular pinturas, barnices, tintas, adhesivos y revestimientos de gel ("gel coats") o de composiciones para objetos en 3D (tridimensionales) mediante capas sucesivas o composiciones de moldeo, de estanqueidad o de materiales compuestos o de sellado químico.

30 18. Productos acabados obtenidos, caracterizados por que proceden de la utilización de al menos un producto como se define según una de las reivindicaciones 1 a 10 u obtenido mediante un procedimiento como se define según la reivindicación 11 o de la reticulación de una composición como se define según una de las reivindicaciones 12 a 15, preferentemente escogidos entre revestimientos pigmentados o no pigmentados, en particular entre pinturas, barnices, tintas, adhesivos y revestimientos de gel ("gel coats") o de objetos en 3D (tridimensionales) mediante capas sucesivas o de piezas moldeadas o de juntas de estanqueidad o de materiales compuestos o de sellados químicos.