

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 418**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C09J 133/14 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2015 PCT/EP2015/068137**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2015 E 15756121 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3201261**

54 Título: **Procedimiento para el curado de composiciones curables**

30 Prioridad:

01.10.2014 EP 14187375

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

04.06.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FEICHTENSCHLAGER, BERNHARD;
SMEETS, ALFONS;
BRUCHMANN, BERND;
THOMAS, HANS-JOSEF y
FLEISCHEL, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 418 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

Procedimiento para el curado de composiciones curables

5 La invención se refiere a un procedimiento para el curado de composiciones preferentemente reactivas de forma latente, que no endurecen a temperatura ambiente, curables mediante calentamiento. La composición contiene un polímero que se puede obtener mediante reacción de determinados compuestos con dos grupos aldehído y compuestos de poliacrilato con dos o más grupos acrilato así como un compuesto que lleva al menos dos grupos tiol.

10 Las piezas conformadas de plástico se producen la mayoría de las veces a partir de duroplásticos y elastómeros mediante las denominadas técnicas de infusión, tales como por ejemplo moldeo por transferencia, denominado también moldeo por transferencia de resina (*Resin Transfer Moulding*) (RTM). En este caso se inyecta la masa de conformado con consistencia fluida mediante émbolos de una cámara previa, la mayoría de las veces calentada, a través de canales distribuidores en el molde, en donde endurece con calor y presión. Como masa de conformado se pueden usar resinas de formaldehído (por ejemplo resinas fenólicas, resinas de melamina) y resinas reactivas (por ejemplo resinas de poliéster o resinas epóxido) con pequeñas partículas de carga y elastómero, dado el caso en combinación con fibras. Al comienzo de un ciclo se encuentra una masa de conformado preplastificada y dosificada en la cámara previa. En primer lugar se cierra la herramienta. Después se inyecta la masa de conformado en la herramienta y se deja en la herramienta durante un cierto tiempo. Durante este denominado tiempo de permanencia se produce la reacción o la vulcanización de la masa de conformado. A este respecto depende de distintos factores (tipo de resina, carga, presión de procesamiento y temperatura de procesamiento). Si ha finalizado el tiempo de permanencia, se puede abrir la herramienta. Ahora, la masa de conformado cargada previamente es sólida (está endurecida) y se denomina ahora pieza conformada. Esta se puede desmoldear ahora de la herramienta. Para procesar también fibras largas o productos semi-acabados de fibra (pretejidos/preforma), las mismas se colocan previamente en la herramienta y se rodean mediante inyección con la masa de conformado. Como resinas de inyección se usan resinas que poseen la menor viscosidad posible. Por ello, la resistencia al flujo al fluir a través del molde permanece baja y son necesarias menores diferencias de presión para el llenado. Las resinas reactivas conocidas para procedimientos de RTM (resinas de inyección) están compuestas habitualmente por un componente de resina y un componente de agente de curado. Los sistemas de resina de baja reactividad se pueden mezclar ya antes de la infusión. Si se desea usar sistemas de resina altamente reactivos, la resina y el agente de curado no se pueden mezclar hasta estar directamente en la conducción de infusión o el molde. De este modo son posibles tiempos de ciclo menores. Los procedimientos en los que los componentes de resina de inyección no se mezclan hasta inmediatamente antes de la inyección se conocen como procedimientos de RIM (moldeo por inyección-reacción, *Reaction Injection Moulding*).

35 En las técnicas de infusión tales como por ejemplo moldeo por transferencia, en particular en el denominado moldeo por transferencia de resina (RTM) se necesita de forma ideal un sistema con un tiempo de procesamiento lo más largo posible (período de aplicación largo), para que se llene de forma óptima el molde y se puedan humectar las fibras colocadas de forma óptima. Después el sistema debe endurecer en el tiempo más corto posible, en cierto modo "en respuesta a la presión de un pulsador", para garantizar el tiempo de ciclo más corto posible. En el estado de la técnica se emplean principalmente sistemas de fibra-epoxi. Las resinas epóxido usadas en este caso habitualmente muestran sin embargo un perfil de endurecimiento relativamente plano, es decir, una dependencia de temperatura relativamente reducida de la velocidad de endurecimiento. Se desean sistemas con un perfil de mayor pendiente de endurecimiento, es decir, con una dependencia de temperatura relativamente alta de la velocidad de endurecimiento. Además, muchos sistemas epoxi se basan en el bisfenol A no inocuo y se buscan en gran medida otras alternativas sin bisfenol A como sustituto de epoxi en procedimientos de RTM. Se describen sistemas de resina epoxi curables por ejemplo en el documento EP 2287229 A1.

45 Las mezclas reactivas de acrilatos y compuestos tiol se conocen por el documento EP 1275668. Aquí, las mezclas se preparan para la reacción inmediata, no está previsto un almacenamiento ni una capacidad de almacenamiento.

50 A. K. O'Brian, N. B. Cramer, C. N. Bowman describen en "Oxygen inhibition in Thiol-Acrylate 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 sustancia. Los tioles de mayor funcionalidad conducen con la misma concentración de funcionalidades tiol a una polimerización más rápida, lo que dificulta aún más la estabilización del sistema.

Como un sistema de revestimiento que permanece en esencia sin verse influido por la presencia de oxígeno en el curado se conocen resinas epoxi de dos componentes. Sin embargo, las mismas con frecuencia requieren aminas tóxicas para el curado.

55 El documento WO 2012/126695 describe mezclas estables en almacenamiento de poliacrilatos y politioles. Las mezclas descritas presentan una estabilidad en almacenamiento satisfactoria, sin embargo, la adherencia de los revestimientos obtenidos a superficies es demasiado reducida.

Por el documento WO 2005/057286 se conocen acrilatos de α -(1'-hidroxialquilo) que se obtienen mediante la

reacción de di- o poliácridatos con aldehídos o di- o polialdehídos con monoácridatos. Este tipo de reacción se conoce también como reacción de Baylis-Hillman. Estos productos se pueden curar mediante curado por radiación o mediante reacción con isocianatos en una reacción de curado doble.

5 El documento WO 2014/152850 describe polímeros altamente funcionalizados, preparados a partir de productos de adición de Baylis-Hillman.

Por el documento WO 2011/141424 se conocen polímeros (S) ramificados que presentan grupos hidroxilo y grupos acrilato con grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo), que se pueden obtener mediante la reacción de al menos un compuesto de carbonilo (A), seleccionado del grupo compuesto por

- 10
- compuestos de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo y
 - compuestos de dicarbonilo (A2) con exactamente dos grupos carbonilo, estando seleccionados los grupos carbonilo tanto en (A2) como en (Ax) en cada caso independientemente entre sí del grupo compuesto por
 - grupos aldehído y
 - grupos ceto

y

15 con al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por

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

20 con la condición de que la funcionalidad media de los compuestos (A) que contienen grupos carbonilo y/o la funcionalidad media de los compuestos (B) que contienen grupos acrilato ascienda a más de 2. Asimismo se desvela el curado de tales polímeros mediante curado por radiación o curado doble.

25 El objetivo de la presente invención era hallar un sistema adecuado (en particular para procedimientos de moldeo por transferencia, tales como por ejemplo procedimientos de RTM) con un perfil más empinado de endurecimiento, es decir, con una dependencia de temperatura relativamente alta de la velocidad de endurecimiento, que de forma ideal a temperatura ambiente no endurezca o endurezca solo muy lentamente y presente un periodo de aplicación lo más largo posible, y que endurezca lo más rápidamente posible con un aumento moderado de la temperatura. Además, la formulación en la medida de lo posible debería estar exenta de bisfenol A, pero presentar no obstante rendimientos comparables, tal como los sistemas epoxi conocidos en procedimientos de RTM.

El objetivo se ha resuelto mediante un procedimiento para el curado de composiciones curables, en el que

- 30
- se pone a disposición al menos una composición curable mediante calentamiento y
 - mediante calentamiento a temperaturas de mayor o igual a 60 °C se causa un endurecimiento de la composición,

conteniendo la composición curable al menos los siguientes constituyentes

- 35
- (a) al menos un polímero (S) que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto con dos grupos aldehído y al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por compuestos de acrilato con más de dos grupos acrilato (By) y compuestos de diacrilato (B2),
 - siendo el al menos un compuesto con dos grupos aldehído un dialdehído aromático con estructura molecular angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído,
 - (b) opcionalmente al menos un compuesto (S1) no polimérico con un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) o al menos un compuesto no polimérico (S2) con dos o más grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo),
 - (c) al menos un compuesto (C), que lleva al menos dos grupos tiol,
 - 40 (d) opcionalmente al menos un diluyente reactivo (D) con un peso molecular promedio en número M_n de preferentemente menos de 1000 g/mol, que presenta preferentemente al menos dos grupos (met)acrilato,
 - (e) opcionalmente al menos un catalizador (E) que es capaz de acelerar la adición de grupos tiol a grupos acrilato y
 - (f) opcionalmente al menos un fotoiniciador (F).

45 El polímero (S) puede estar preparado, además de a partir del dialdehído aromático con estructura molecular angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído, también a partir de uno o más compuestos adicionales distintos de esto, con un, dos o más grupos aldehído.

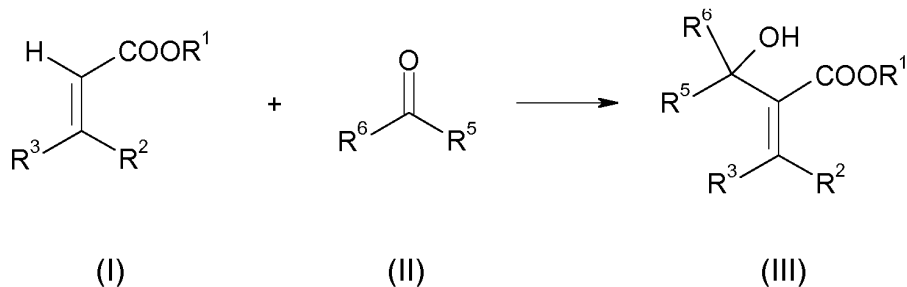
Los compuestos (S1) y (S2) por norma general no son polímeros en comparación con los polímeros (S).

50 Temperatura ambiente significa 23 °C a menos que se indique otra cosa de forma explícita. La composición curable preferentemente es reactiva de forma latente, es decir, no endurece a temperatura ambiente. Una composición reactiva de forma latente que no endurece a temperatura ambiente es una composición que a temperatura en el intervalo de 4 h muestra un aumento de la viscosidad de menos de 100.000 mPa s, preferentemente menos de 10.000 mPa s, de forma particularmente preferente de menos de 5000 mPa s. La viscosidad se puede determinar con un viscosímetro rotacional de cono-placa (por ejemplo reómetro "MCR 301" de Anton Paar, estructura de

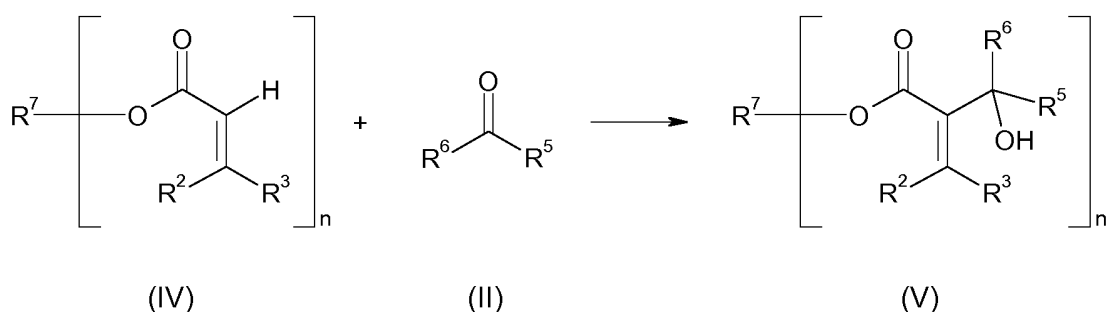
ES 2 715 418 T3

medición CP25-1-SN12203) a 23 °C, índice de cizalla constante 1 s⁻¹, anchura de hendidura d = 0,05 mm.

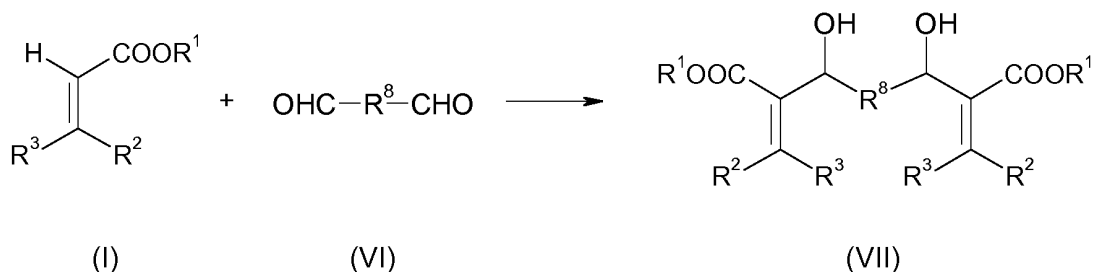
- 5 A este respecto, la composición reactiva de forma latente cura preferentemente en el intervalo de 16 h a temperatura ambiente de forma no exenta de pegajosidad, es decir, después de 16 h sigue teniendo aún al menos una pegajosidad residual. Se puede ensayar la ausencia de pegajosidad mediante el siguiente procedimiento de laboratorio: después de la mezcla de los componentes reactivos se perfora en cada caso después de un periodo de tiempo previamente definido (en función de la reactividad de los componentes pueden ser unos segundos, minutos u horas) con una varilla de madera (varilla de shashlik) en la resina. Cuando después de la extracción de la varilla no queda pegada ya resina alguna en la madera, la mezcla ha endurecido con ausencia de pegajosidad.
- 10 Sin embargo, la composición reactiva o reactiva de forma latente se cura con aumento de temperatura preferentemente en el intervalo de pocos minutos (por ejemplo, en el intervalo de 60 minutos a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 5 minutos a 60 °C) con ausencia de pegajosidad, es decir, ya no tiene una pegajosidad notable.
- 15 A causa del perfil de endurecimiento escalonado se posibilitan ciclos de producción más cortos en la producción de materiales compuestos (por ejemplo para turbinas eólicas) o en la adhesión (por ejemplo en la construcción automovilística).
- La composición curable contiene al menos un polímero (S) que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto con dos o más grupos aldehído y al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por compuestos de acrilato con más de dos grupos acrilato (By) y compuestos de diacrilato (B2).
- 20 La cantidad de polímero (S) en la composición curable asciende preferentemente a de 10 al 80 % en peso, o del 20 al 75 % en peso, o del 20 al 70 % en peso, o del 40 al 75 % en peso o del 40 al 60 % en peso.
- La cantidad de compuestos no poliméricos (S1) opcionales con un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) y compuestos no poliméricos (S2) con dos o más grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) en la composición curable asciende en total por ejemplo de 0 al 80 % en peso, o del 10 al 80 % en peso, o del 10 al 60 % en peso o del 20 al 70 % en peso, de forma particularmente preferente a del 40 al 60 % en peso.
- 25 En los compuestos (S1) y (S2) opcionales que llevan grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) se diferencia entre aquellos compuestos (S1) que llegan exactamente un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo), es decir, que se pueden obtener mediante reacción de un monoacrilato con un compuesto de monocarbonilo (véase más adelante), y compuestos (S2) con dos grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo), que se pueden obtener mediante reacción de un diacrilato o un acrilato de mayor funcionalidad con compuestos de monocarbonilo o mediante reacción de compuestos con exactamente un grupo acrilato y compuestos con al menos dos grupos carbonilo (véase más adelante). A este respecto, los compuestos (S1) funcionan como monómeros de bajo peso molecular en la composición curable, que contribuyen a la generación deseada de peso molecular y, por tanto, a la reducción de la volatilidad de los componentes individuales en el sistema, pero no a la reticulación, mientras que (S2) y (S) debido a su funcionalidad de al menos 2 con respecto a dobles enlaces activados conducen a una reticulación de la composición curable.
- 30
- 35 El polímero (S) se puede preparar mediante la denominada reacción de Baylis-Hillman en presencia de un catalizador adecuado a partir del compuesto de aldehído y el compuesto de acrilato (B) y contiene preferentemente tres o más grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo), por ejemplo de 3 a 10, o de 3 a 6 o de 3 a 4 grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo). Se puede tratar también de una mezcla de compuestos, que entonces como media estadística presentan la funcionalidad requerida. La funcionalidad media de polímero (S) y compuestos S1 y S2 con respecto a grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) a este respecto es mayor de 1, preferentemente como media entre 1,1 y 10, de forma particularmente preferente entre 1,1 y 8, de forma muy particularmente preferente entre 1,3 y 8 y en especial entre 1,3 y 6.
- 40
- 45 El peso molecular promedio en número M_n de polímero (S), determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como eluyente y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como patrón puede ascender por ejemplo hasta a 5000, preferentemente de 200 a 3000, de forma particularmente preferente entre 250 y 2000 y en particular entre 300 y 1500 g/mol.
- La polidispersidad (cociente de peso molecular promedio en número M_n y peso molecular promedio en peso M_w) de los polímeros (S) asciende por norma general a de 1,1 a 30, preferentemente de 1,2 a 20, de forma particularmente preferente a de 1,2 a 15, de forma muy particularmente preferente a 10. En especial, la polidispersidad puede ascender a 5 e incluso a 3. El procedimiento para la determinación de la polidispersidad está descrito en Analytiker Taschenbuch tomo 4, páginas 433 a 442, Berlín 1984.
- 50
- Son ejemplos de tales acrilatos de α -(1'-hidroxialquilo) (S), (S1) y (S2) compuestos que se pueden obtener mediante la reacción de un acrilato mono- o polifuncional con un compuesto de carbonilo mono- o polifuncional. Son ejemplos de compuestos de carbonilo aldehídos o cetonas, preferentemente aldehídos.
- 55 Los compuestos (S1) se pueden obtener mediante reacción de un acrilato monofuncional (I) con un compuesto de carbonilo monofuncional (II).



Los compuestos (S2) se pueden obtener mediante la reacción de un acrilato difuncional o de mayor funcionalidad (IV) con un compuesto de carbonilo monofuncional (II).



- 5 Se pueden obtener otros compuestos (S2) mediante la reacción de un acrilato monofuncional (I) con un compuesto de carbonilo difuncional o de mayor funcionalidad (VI).



En las mismas significan

- 10 R¹, R² y R³ independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o un heterociclo de cinco a seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar sustituidos los restos mencionados en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,
- 15 R² y/o R³ representan adicionalmente hidrógeno, alcoxi C₁-C₁₈ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos o -COOR⁴,
- R² puede formar adicionalmente junto con R¹ un anillo, en este caso R² puede representar un grupo carbonilo de tal manera que el grupo COOR¹ y R² forman conjuntamente un grupo anhídrido de ácido -(CO)-O-(CO)-,
- 20 R⁴ tiene el mismo significado que el indicado para R¹, sin embargo, puede ser distinto del mismo, R⁵ y R⁶ representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ interrumpido dado el caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos o un heterociclo de cinco a seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, pudiendo estar sustituidos los restos mencionados en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, o pueden formar conjuntamente un anillo,
- 25 n es un número entero positivo de 2 a 10,
- R⁷ es un resto orgánico n-valente con 1 a 50 átomos de carbono, que puede estar no sustituido o estar sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxialquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo y/o puede presentar uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O- y
- R⁸ representa arileno C₆-C₁₂, cicloalqueno C₃-C₁₂, alqueno C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo

C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxialquilo 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 por varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O- o un enlace sencillo.

- 5 En la misma significa alquilo C₁-C₁₈ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-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, benzhidrido, p-tolilmetilo, 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-oxiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butilmetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 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,
- 10 dado el caso alcoxi C₁-C₁₈ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, *iso*-propiloxi, n-butiloxi, *iso*-butiloxi, *sec*-butiloxi, *terc*-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-tri-oxooctilo, 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-trioxooctilo, 16-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,
- 20 alquilo C₂-C₁₈ interrumpido dado el caso 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-oxa-tetradecilo.
- 25
- 30
- 35

La cantidad de los átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino no está limitada. Por norma general asciende a no más de 5 en el resto, preferentemente a no más de 4 y de forma particularmente preferente a no más de 3.

- 40 Además, entre los heteroátomos por norma general se encuentra al menos un átomo de carbono, preferentemente al menos dos.

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

- 45 Además significa alqueno C₂-C₁₈ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, 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-clorovinilo,
- 50 arilo C₆-C₁₂ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo fenilo, tolilo, xililo, α -naftilo, β -naftilo, 4-difenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, *iso*-propilfenilo, *terc*-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromifenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo,
- 55 cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo ciclopropilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclodeca, metilciclopropilo, dimetilciclopropilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopropilo así como un sistema bicíclico saturado o insaturado tal como por ejemplo norbornilo o norbornenilo,
- 60 un heterociclo de cinco a seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre por ejemplo furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benziazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluoropiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o *terc*-butiltiofenilo y alquilo C₁ a C₄ por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo.

La cantidad de los sustituyentes en los restos indicados no está limitada. Por norma general, en el caso de los restos con uno a tres átomos de carbono asciende a hasta 3 sustituyentes, preferentemente hasta a 2 y de forma particularmente preferente hasta a uno. En el caso de restos con cuatro a seis átomos de carbono por norma general asciende a hasta 4 sustituyentes, preferentemente hasta a 3 y de forma particularmente preferente hasta a uno. En caso de restos con más de siete átomos de carbono por norma general asciende a hasta 6 sustituyentes, preferentemente hasta a 4 y de forma particularmente preferente hasta a 2.

R¹ es preferentemente alquilo C₁-C₁₈ o cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclo-octilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, norbornilo o norbornenilo, de forma particularmente preferente R¹ es metilo, etilo, metilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo o 6-hidroxihexilo, de forma particularmente preferente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo o 2-etilhexilo y en particular metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

R² es preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos o un grupo carbonilo que está unido con R¹, de tal manera que el grupo COOR¹ y R² forman conjuntamente un grupo anhídrido de ácido -(CO)-O-(CO)-, de forma particularmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, de forma muy particularmente preferente hidrógeno o metilo y en particular hidrógeno.

R³ es preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, de forma particularmente preferente hidrógeno, o alquilo C₁-C₄, por lo que se entiende en el marco del presente documento metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, de forma muy particularmente preferente hidrógeno o metilo y en especial hidrógeno.

R⁴ es preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, de forma particularmente preferente metilo o etilo.

R⁵ y R⁶ son independientemente entre sí preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₂ o cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, de forma particularmente preferente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o arilo C₆-C₁₂ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, de forma particularmente preferente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, fenilo, bencilo, toliolo *o*-, *m*- o *p*-xililo, 2-, 3- o 4-metoxifenilo, 2-, 3- o 4-clorofenilo o 2-, 3, o 4-nitrofenilo y en particular hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo o fenilo.

Preferentemente, al menos uno de los dos restos R⁵ y R⁶ es hidrógeno.

R⁷ es preferentemente un resto orgánico derivado de un alcohol n-hidroxi mediante retirada de n grupos hidroxilo, por ejemplo derivado de alcoholes di- a decahidroxílicos, derivado de forma particularmente preferente de alcoholes di- a hexahidroxílicos, derivado de forma muy particularmente preferente de alcoholes di- a tetrahidroxílicos y derivado en especial de alcoholes di- a trihidroxílicos.

R⁸ representa preferentemente arileno C₆-C₁₂, cicloalquileno C₃-C₁₂ o alquileno C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₁, carboxi, carboxialquilo 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, de forma particularmente preferente alquileno C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₃, carboxi, carboxialquilo 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 forma particularmente preferente alquileno C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxialquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo.

Son ejemplos de compuestos (I) éster de metilo de ácido acrílico, éster de etilo de ácido acrílico, éster de n-propilo de ácido acrílico, éster de *iso*-propilo de ácido acrílico, éster de n-butilo de ácido acrílico, éster de *sec*-butilo de ácido acrílico, éster de *terc*-butilo de ácido acrílico, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 5-hidroxil-3-oxa-pentilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, acrilato de norbornilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclododecilo, acrilato de fenilo, éster de metilo de ácido crotonico, éster de etilo de ácido crotonico, anhídrido de ácido maleico, éster de dimetilo de ácido maleico, éster de dietilo de ácido maleico, éster de di-n-butilo de ácido maleico, éster de dimetilo de ácido fumárico o éster de dietilo de ácido fumárico.

Son compuestos (I) preferentes éster de metilo de ácido acrílico, éster de etilo de ácido acrílico, éster de n-propilo de ácido acrílico, éster de *iso*-propilo de ácido acrílico, éster de n-butilo de ácido acrílico, éster de *sec*-butilo de ácido acrílico, éster de *terc*-butilo de ácido acrílico y éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico.

Son compuestos (I) particularmente preferentes éster de metilo de ácido acrílico, éster de etilo de ácido acrílico,

éster de n-butilo de ácido acrílico y éster de 2-etilhexilo 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, fenilacetaldéhído, salicilaldehído, cloralhidrato, 4-dimetilaminobenzaldehído, furfural, 2-nitrobenzaldehído, vanillina, aldehído anísico, aldehído cinámico, piridincarbaldéhído, hidroxipivalinaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído, trimetilolacetaldéhído, acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, metilvinilcetona, *iso*-butilmetilcetona, acetofenona, propiofenona, benzofenona, ciclopentanona, ciclohexanona o ciclododecanona.

Son compuestos (II) preferentes los aldehídos enumerados, se prefieren en particular formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, *iso*-butiraldehído, benzaldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, hidroxipivalinaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído y trimetilolacetaldéhído, se prefieren muy en particular formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, *iso*-butiraldehído, 3-hidroxibenzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, benzaldehído y dimetilolbutiraldehído y en especial formaldehído y acetaldehído.

Representa una forma de realización preferente de la presente invención emplear como compuesto (II) un aldehído aromático, de forma particularmente preferente benzaldehído, 3-hidroxibenzaldhído y 4-hidroxibenzaldehído y de forma muy particularmente preferente benzaldehído. Esta forma de realización se prefiere en particular cuando se deben emplear las masas de revestimiento de acuerdo con la invención para adhesivos.

Es ventajoso para la preparación de productos de Baylis-Hillman sin puente de éter emplear aldehídos en forma libre, es decir, desplazar la formación de formales de estos aldehídos de la Fórmula $(R^5-CHO)_w$, en la que w es un número entero positivo, mediante el empleo de aldehídos adecuados o mediante selección de disolventes adecuados. Mientras que en el documento US 5.380.901 a causa del empleo de para-formaldehído o para-formaldehído/DMSO, en el que no está reprimida la formación de formales, se obtienen en su totalidad sistemas con puente de éter, es ventajoso emplear aldehídos con una alta proporción de formales inferiores, por ejemplo $w \leq 20$, preferentemente $w \leq 10$ y de forma particularmente preferente $w \leq 5$.

La proporción de estos formales inferiores debería ascender con respecto a la cantidad total de aldehído por ejemplo al menos al 50 %, preferentemente al menos al 60 %, de forma particularmente preferente al menos al 70 % y de forma muy especialmente preferente al menos al 80 %.

Esto se consigue en el caso de formaldehído por ejemplo al emplearse formaldehído en forma de soluciones acuosas, por ejemplo no más de al 49 % y preferentemente hasta el 37 %.

Gracias a estas medidas es posible reprimir la proporción de productos de Baylis-Hillman con puente de éter. Esta proporción se determina como proporción molar del equivalente de aldehído en puentes de éter $(-CHR^5-O-CHR^5-)$ en la suma de los productos de Baylis-Hillman, es decir, puentes de éter y grupos $-CHR^5-OH$ terminales.

Los puentes de éter corresponden por tanto a 2 equivalentes molares de aldehído R^5-CHO , mientras que los grupos $-CHR^5-OH$ terminales corresponden a un equivalente molar de aldehído.

La determinación de las proporciones de los grupos se puede realizar por ejemplo mediante espectroscopía de RMN. En el caso de formaldehído aparece en espectros de RMN de 1H en $CDCl_3$ el grupo CH_2-O-CH_2 como singlete o singlete escindido mediante acoplamiento de alilo en aproximadamente $\delta = 4,22$ ppm (véase documento US 5.380.901) y el grupo CH_2OH en aproximadamente 4,30 ppm o en espectros de RMN de ^{13}C en $CDCl_3$ el grupo CH_2-O-CH_2 en aproximadamente $\delta = 68,7$ ppm y el grupo CH_2OH en aproximadamente 62,0 ppm.

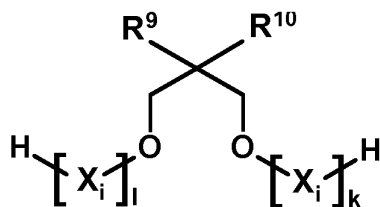
Gracias a las medidas de acuerdo con la invención que se han descrito anteriormente del empleo de aldehídos con una reducida proporción de formales se puede disminuir la proporción de puentes de éter por norma general a menos del 50 % o menos, preferentemente al 40 % o menos, de forma particularmente preferente a no más del 33 %, de forma muy particularmente preferente a no más del 25 % y en especial a no más del 15 %.

Por el contrario, la proporción de puentes de éter en el diacrilato de silicona representado en el documento US 5.380.901 columna 5 con $n=2$ y el 95 % $x = x = -CH_2OH$ (documento US 5.380.901, columna 5, líneas 57-59) asciende aproximadamente al 69 %. Una elevada proporción de grupos OH terminales sin embargo en el curado doble es ventajosa para la reacción con grupos reactivos frente a OH.

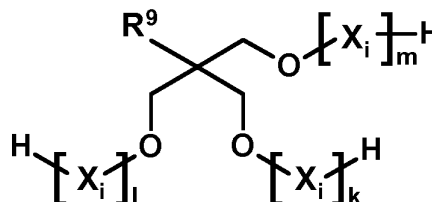
Son ejemplos de compuestos (IV) diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, penta- o hexaacrilato de ditrimetilolpropano, tri- o tetraacrilato de pentaeritritol, di- y triacrilato de glicerina así como di- y poliacrilatos de alcoholes de azúcar, tales como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt, o de poliolésteres, polioléteres, poli-THF con una masa molecular entre 162 y 2000 g/mol, poli-1,3-propanodiol con una masa molecular entre 134 y 1178 g/mol, polietilenglicol con una masa molecular entre 106 y 898 g/mol, así como acrilatos de uretano o poli(acrilatos de

carbonato).

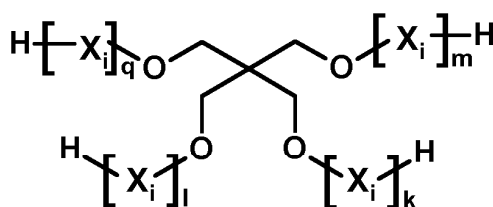
Otros ejemplos son acrilatos de compuestos de la Fórmula (IVa) a (IVc),



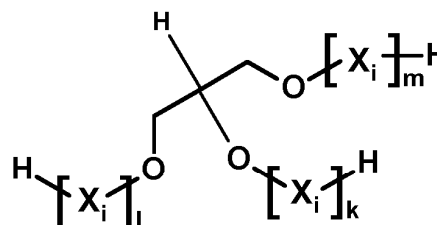
(IVa)



(IVb)



(IVc)



(IVd)

5 en la que

R⁹ y R¹⁰ se refieren independientemente entre sí a hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈,

k, l, m, q se refieren independientemente entre sí en cada caso a un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de forma particularmente preferente de 1 a 3 y

10 cada X_i para cada i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q puede estar seleccionado independientemente entre sí del grupo -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-, preferentemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O- y de forma particularmente preferente -CH₂-CH₂-O-, en donde Ph se refiere a fenilo y Vin a vinilo.

15 A este respecto se trata preferentemente de acrilatos de neopentilglicol etoxilado de una a veinte veces y de forma particularmente preferente de tres a diez veces, propoxilado o mixto etoxilo y propoxilado y en particular en exclusiva etoxilado, glicerina, trimetilpropano, trimetiletano, trimetilolmetano o pentaeritritol.

20 Son compuestos (IV) preferentes diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de poliéster, acrilato de poliéter y triacrilato de trimetilpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de uno a veinte veces.

Son compuestos particularmente preferentes diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de uno a veinte veces.

25 Se conocen poliésteres por ejemplo por Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª Edición. Tomo 19, pág. 62 a 65. Se emplean preferentemente poliésteres que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres se pueden usar también los correspondientes anhídridos de poli(ácido carboxílico) o los correspondientes ésteres de poli(ácido carboxílico) de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliésteres. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso estar

30 sustituidos por ejemplo por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplo de ello se mencionan: ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido melítico, ácido azelaico, ácido 1,4-

5 ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación así como derivados esterificables, tales como anhídridos o ésteres de dialquilo, por ejemplo, éster de alquilo C₁-C₄, preferentemente éster de metilo, etilo o n-butilo, de los ácidos mencionados. Se prefieren ácidos dicarboxílico de la Fórmula general HOOC-(CH₂)_y-COOH, en la que y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, de forma particularmente preferente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico.

10 Como alcoholes polihidroxílicos se consideran para la preparación de los poliésteres 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, 1,6-hexandiol, poli-THF con una masa molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molecular entre 134 y 1178, poli-1,2-propanodiol con una masa molecular entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molecular entre 106 y 458, neopentilglicol, éster de neopentilglicol 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, trimetiloetano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt.

15 Se prefieren alcoholes de la Fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

20 Además se consideran también policarbonato-dioles, tal como se pueden obtener por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes de estructuración para los poliésteres.

25 También son adecuados poliésterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición que presentan grupos hidroxilo terminales de lactonas a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se consideran preferentemente 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 puede estar sustituido también por un resto 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 dihidroxílicos de bajo peso molecular que se han mencionado anteriormente como componente de estructuración para los poliésteres. Se prefieren en particular los correspondientes polímeros de la ε-caprolactona. También se pueden emplear poliésterdioles o polieterdioles como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas se pueden emplear también los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

30 En el caso del compuesto (VI) se trata de al menos un, preferentemente exactamente un compuesto de carbonilo multifuncional, preferentemente difuncional, en especial una dicetona o un dialdehído, muy en especial un dialdehído. Entre los dialdehídos se prefieren en particular aquellos que en el átomo de carbono en posición α con respecto a la función aldehído no presentan ningún átomo de hidrógeno que se pueda sustraer con la base usada.

40 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, se prefieren en particular glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, isoftalaldehído y tereftalaldehído.

Son concebibles también condensados de formaldehído por ejemplo como novolacas con funcionalidad carbonilo y lignina.

45 Representa una forma de realización preferente de la presente invención emplear en particular para la preparación del polímero (S) del componente a) como compuesto (VI) un aldehído aromático, de forma particularmente preferente ftalaldehído o isoftalaldehído así como mezclas de ftalaldehído y/o isoftalaldehído con compuestos de carbonilo (II) monofuncionales y/o con compuestos de carbonilo difuncionales o de mayor de funcionalidad (VI). Se prefieren en particular mezclas de ftalaldehído y/o isoftalaldehído con benzaldehído y/o tereftalaldehído. En particular con los mismos y de forma particularmente preferente isoftalaldehído así como mezclas de tereftalaldehído con el mismo.

50 Además se prefieren compuestos de la Fórmula (V) en los que n es al menos 3 y preferentemente 3 o 4. Muy en particular se prefieren aquellos compuestos en los que el resto R⁷ se deriva de trimetilolpropano dado el caso alcoxlado o pentaeritritol. Estos compuestos presentan mediante la presencia simultánea de acrilato y grupos hidroxilo una idoneidad particularmente buena para el curado doble.

55 La preparación del componente (S) se puede realizar al hacer reaccionar al menos un compuesto de carbonilo difuncional (A2) y opcionalmente al menos un compuesto de carbonilo más que difuncional (Ax) con al menos un compuesto de acrilato difuncional (B2) y/o al menos un compuesto de acrilato más que difuncional (By).

Las siguientes posibilidades de reacción conducen al componente (S) de acuerdo con la invención:

- 1) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2),
- 2) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By),
- 3) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (B2),
- 5 - 4) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (By),
- 5) al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (B2),
- 6) al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2),
- 10 - 7) al menos un compuesto (Ax) y al menos un compuesto (By) y al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2).

Entre las mismas se prefieren las posibilidades de reacción 4), 6) y 1). Representa una forma de realización preferente de la presente invención preparar compuestos (S) según la posibilidad de reacción 1), en la que se hacen reaccionar entre sí al menos un compuesto (A2) y al menos un compuesto (B2).

15 El al menos un compuesto de carbonilo (Ax) con más de dos grupos carbonilo presenta como media estadística más de dos grupos carbonilo, preferentemente al menos 3, de forma particularmente preferente de 3 a 6, de forma particularmente preferente de 3 a 5, en particular de 3 a 4 y en especial 3.

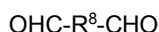
A este respecto se puede tratar de al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de forma particularmente preferente de uno a dos y de forma muy particularmente preferente de exactamente un compuesto (Ax). En el mismo, los grupos carbonilo son grupos aldehído, pudiendo estar contenidos adicionalmente también grupos ceto. Preferentemente se trata de compuestos que presentan en exclusiva grupos aldehído.

20 Esos grupos funcionales pueden estar unidos a este respecto de forma discrecional unos con otros, por ejemplo mediante grupos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o heteroaromáticos o combinaciones de los mismos, preferentemente por grupos aromáticos.

25 Son compuestos (Ax) preferentes por ejemplo compuestos aromáticos sustituidos con tres grupos aldehído, tales como 1,2,3-, 1,2,4- o 1,3,5-bencenotrialdehído, 2,4,6-piridinotrialdehído o productos de hidroformilación de alcanopolienos con una cantidad correspondiente de dobles enlaces C=C, preferentemente alcanotrienos. La cantidad media de grupos aldehído en la mezcla se puede controlar mediante la cantidad de los dobles enlaces C=C e hidroformilación. Tales productos están descritos por ejemplo en el documento WO 98/28252, allí en particular desde la página 3, línea 36 a la página 11, línea 44 así como los ejemplos 1 a 9 descritos en ese documento. Un compuesto (Ax) particularmente preferente es 1,3,5-bencenotrialdehído.

30 Como sustancias de uso (A2) para la reacción se emplean opcionalmente al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de forma particularmente preferente de uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un compuesto de aldehído difuncional (dialdehído).

35 Preferentemente, en el compuesto (A2) los dos grupos carbonilo están unidos entre sí mediante un resto hidrocarburo aromático. Preferentemente, en el caso de los dialdehídos como compuestos (A2) se trata de compuestos de la Fórmula (VI)



R⁸ es preferentemente arileno C₆-C₁₂ no sustituido o sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, carboxi, carboxialquilo C₁-C₈, acilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₈, arilo C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo C₁-C₈ sustituido con hidroxilo.

40 En el caso de al menos uno de los compuestos (A2) se trata (en particular para la preparación del polímero (S) del componente a), de un dialdehído aromático con estructura molecular angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído. Los dialdehídos aromáticos angulados son compuestos en los que los dos grupos aldehído están unidos a un núcleo aromático y los enlaces con los que están unidos los grupos aldehído al núcleo aromático se encuentran entre sí en una relación no lineal, es decir, forman un ángulo distinto de 0° o 180°. Los compuestos (A2)

45 preferentes son dialdehídos aromáticos angulados seleccionados de furan-2,5-dialdehído, pirrol-2,5-dialdehído, piridin-2,6-dialdehído, ftalaldehído, isoftalaldehído y sus mezclas, se prefieren en particular isoftalaldehído, ftalaldehído y sus mezclas y en particular isoftalaldehído en solitario como único dialdehído aromático o como único compuesto de dialdehído (A2).

50 Por ello, para la preparación del polímero (S) se emplea preferentemente isoftalaldehído como único compuesto de carbonilo o se emplea isoftalaldehído en combinación con otros compuestos de carbonilo, en particular compuestos de carbonilo monofuncionales (II) (preferentemente benzaldehído) o compuestos de carbonilo difuncionales o de mayor funcionalidad (VI) (preferentemente tereftalaldehído). Cuando se emplea para la preparación del polímero (S) isoftalaldehído en combinación con otros compuestos de carbonilo, entonces la relación molar con respecto a la funcionalidad de carbonilo de isoftalaldehído a otros compuestos de carbonilo asciende preferentemente a de 0,5 a

55 2, en particular de 1 a 2.

Por tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para el curado de composiciones curables, en el que

- se pone disposición al menos una composición curable y
- se causa mediante calentamiento a temperaturas de mayor o igual a 60 °C un endurecimiento de la composición,

conteniendo la composición curable al menos los siguientes constituyentes

- 5 (a) al menos un polímero (S) que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto con dos grupos aldehído, seleccionado de dialdehídos aromáticos con estructura molecular angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído (preferentemente ftalaldehído, isoftaldehído y sus mezclas) y al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por compuesto de acrilato con más de dos grupos acrilato (By) y compuestos de diacrilato (B2),
- 10 (b) opcionalmente al menos un compuesto no polimérico seleccionado de compuestos (S1) con un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) y compuestos (S2) con dos o más grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo),
- (c) al menos un compuesto (C), que lleva al menos dos grupos tiol,
- (d) opcionalmente al menos un diluyente reactivo (D) con un peso molecular promedio en número M_n de menos de 1000 g/mol que presenta al menos dos grupos (met)acrilato,
- 15 (e) opcionalmente al menos un catalizador (E) que es capaz de acelerar la adición de grupos tiol a grupos acrilato y
- (f) opcionalmente al menos un fotoniciador (F).

20 El polímero (S) puede estar preparado, aparte de a partir del dialdehído aromático con estructura molecular angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído, también a partir de uno o varios compuestos adicionales distintos de esto con uno, dos o más grupos aldehído.

El al menos un compuesto de acrilato (By) con más de dos grupos acrilato presenta como media estadística más de dos grupos acrilato, preferentemente al menos 3, de forma particularmente preferente de 3 a 8, de forma especialmente preferente de 3 a 6, en particular de 3 a 4 y en especial 3.

25 A este respecto se puede tratar de al menos un, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de forma particularmente preferente de uno a dos y de forma muy particularmente preferente de exactamente un compuesto (By).

30 Los compuestos de acrilato (By) se corresponden con los compuestos que se han descrito anteriormente de la Fórmula (IV) con valores de n de al menos 3. A este respecto se puede tratar por ejemplo de éster de ácido acrílico de polialcoholes, tales como polioles, polioléteres, poliolésteres y poli(acrilato)polioles con la correspondiente funcionalidad. Por tanto, pueden ser compuestos (By) adecuados polieteracrilatos, poliésteracrilatos, poli(acrilato)acrilatos o acrilatos de uretano con la funcionalidad deseada mayor de 2.

A este respecto se trata preferentemente de acrilatos de neopentilglicol etoxilado de una a veinte veces y de forma particularmente preferente de tres a diez veces, propoxilado o de forma mixta etoxilado y propoxilado y en particular en exclusiva etoxilado, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol.

35 Son compuestos (B2) preferentes diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol y diacrilato de 1,6-hexanodiol, son compuestos (By) preferentes triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerina, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

40 Son compuestos (B2) particularmente preferentes diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y son compuestos (By) particularmente preferentes triacrilato de glicerina, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces así como tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado de una a veinte veces.

45 Como otra sustancia de uso se puede emplear opcionalmente al menos un, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de forma particularmente preferente de uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un acrilato difuncional (B2).

En el caso del mismo se trata por ejemplo de los compuestos que se han descrito anteriormente de la Fórmula (IV) con $n=2$.

50 En el caso del compuesto de diacrilato (B2) se trata de acrilatos difuncionales discrecionales, preferentemente de diacrilatos de alcanodiolos o ciloalcanodiolos así como polialquilenglicoles inferiores, preferentemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles o, aunque es menos preferente, acrilamidas difuncionales de diaminas, preferentemente de diaminas alifáticas o cicloalifáticas lineales o ramificadas.

Preferentemente, en el caso de los compuestos (B2) se trata de aquellos con un peso molecular de menos de 400 g/mol, de forma particularmente preferente de compuestos estructuralmente unitarios, es decir, aquellos que no presentan ninguna distribución de peso molecular significativa.

- En el caso de los alcanodiolos se puede tratar preferentemente de etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-pentan-1,5-diol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-propanodiol o 2-metil-1,3-propanodiol. En el caso de los cicloalcanodiolos se puede tratar preferentemente de 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclo-hexanodiol. En el caso de los polialquilenglicoles se puede tratar preferentemente de polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poli-THF o poli-1,3-propanodiol. Se prefieren en particular polietilenglicoles o polipropilenglicoles como mezcla de los isómeros. Entre los polialquilenglicoles se prefiere di- a pentámeros.
- En el caso de las diaminas se trata preferentemente de diaminas primarias y/o secundarias alifáticas o cicloalifáticas lineales o ramificadas, tales 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.
- Son diacrilatos (B2) particularmente preferentes diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, N,N'-bisacriloil-1,2-diaminoetano, N,N'-bisacriloil-1,6-diaminohexano o N,N'-bisacriloil-piperazina. Son compuestos muy particularmente preferentes diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol y diacrilato de tripropilenglicol.
- La realización de la reacción de Baylis-Hillman en sí es conocida por el experto en la materia y es objeto de varias revisiones bibliográficas.
- La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura entre 0 °C y 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C y de forma particularmente preferente de 25 °C a 60 °C. Para hacer reaccionar cetonas puede ser necesario aplicar una presión elevada.
- Como catalizador (E1) para la preparación de los productos de adición de Baylis-Hillman se usa la mayoría de las veces 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 preferentemente 1,4-diaza-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), quinuclidina y 3-hidroxiquinuclidina, se prefieren en particular 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octano (DABCO) y 3-hidroxiquinuclidina.
- El catalizador se emplea por norma general en cantidades del 1 al 100 % en moles con respecto a los grupos acrilato, preferentemente del 2-50, de forma particularmente preferente 3-40 y de forma muy particularmente preferente 5-30 % en moles.
- La catálisis de la adición se puede realizar de forma homogénea o de forma heterogénea con un catalizador unido a un soporte. En una forma de realización preferente se retira el catalizador después de la adición de nuevo de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante cambiadores iónicos, neutralización o extracción.
- Además es posible emplear adicionalmente a los catalizadores mencionados de amina o fosfina al menos un co-catalizador en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente del 0,1 a 3, de forma particularmente preferente de 0,2 al 2 % en peso, en cuyo caso se puede tratar de alcoholes o fenoles. En el caso de los fenoles se trata, además de fenol, preferentemente de aquellos fenoles que llevan al menos una cadena de alquilo en el anillo aromático.
- Son fenoles preferentes alquilfenoles, por ejemplo o-, m- o p-cresol (metilfenol), 2-*terc*-butil-4-metilfenol, 6-*terc*-butil-2,4-dimetil-fenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 2-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-butilfenol, 2,4-di-*terc*-butilfenol, 2-metil-4-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-butil-2,6-dimetilfenol o 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 4,4'-oxidifenilo, 3,4-metilendioxidifenol (sesamol), 3,4-dimetilfenol, hidroquinona, pirocatequina (1,2-dihidroxibenceno), 2-(1'-metilciclohex-1'-il)-4,6-dimetilfenol, 2- o 4-(1'-fenil-et-1'-il)-fenol, 2-*terc*-butil-6-metilfenol, 2,4,6-tris-*terc*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butilfenol, 2,4-di-*terc*-butilfenol, 4-*terc*-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-*terc*-butil-p-cresol, Koresin® de BASF SE, éster de metilo de ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoico, 4-*terc*-butilpirocatequina, alcohol 2-hidroxibencílico, 2-metoxi-4-metilfenol, 2,3,6-trimetilfenol, 2,4,5-trimetilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2-isopropilfenol, 4-isopropilfenol, 6-isopropil-m-cresol, propionato de n-octadecil-β-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo), 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-*terc*-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxietil-isocianurato, 1,3,5-tris-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-*terc*-butilbencil)-isocianurato o propionato de pentaeritritol-tetrakis-[β-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)], 2,6-di-*terc*-butil-4-dimetilaminometilfenol, 6-*iso*-butil-2,4-dinitrofenol, 6-*sec*-butil-2,4-dinitrofenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 y 1425 de la empresa BASF, éster de octadecilo de ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico, éster de hexadecilo de ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)-propiónico, éster de octilo de ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico, propionato de 3-tia-1,5-

5 pentandiol-bis-[(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenilo)], propionato de 4,8-dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenilo)], propionato de 4,8-dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-*terc*-butil-4'-hidroxi-5'-metilfenilo)], propionato de 1,9-nonandiol-bis-[(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenilo)], amida de ácido 1,7-heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico], amida de ácido 1,1-metandiamin-bis[3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico], hidrazida de ácido 3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico, hidrazida de ácido 3-(3',5'-di-metil-4'-hidroxifenil)propiónico, bis(3-*terc*-butil-5-etil-2-hidroxi-fen-1-il)metano, bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fen-1-il)metano, bis[3-(1'-metilciclohex-1'-il)-5-metil-2-hidroxi-fen-1-il]metano, bis(3-*terc*-butil-2-hidroxi-5-metil-fen-1-il)metano, 1,1-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metil-fen-1-il)etano, bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metil-fen-1-il)sulfuro, bis(3-*terc*-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-*terc*-butil-3-metil-2-hidroxi-fen-1-il)-butano, 1,3,5-tris[1'-
10 (3'',5''-di-*terc*-butil-4''-hidroxi-fen-1''-il)-met-1'-il]-2,4,6-trimetilbenceno, 1,1,4-tris(5'-*terc*-butil-4'-hidroxi-2'-metil-fen-1'-il)butano, alcoxifenoles, por ejemplo 2-metoxifenol (guajacol, éter de monometilo de pirocatequina), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (éter de monometilo de hidroquinona), mono- o di-*terc*-butil-4-metoxifenol, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxianisol, alcohol 3-hidroxi-4-metoxibencílico, alcohol 2,5-dimetoxi-4-hidroxibencílico (alcohol Siringa), 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vanillina), 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído (etilvanillina), 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (isovanillina), 1-(4-hidroxi-3-metoxi-fenil)-etanona (acetovanillona), eugenol, dihidroeugenol, isoeugenol, o tocoferoles tales como por ejemplo α -, β -, γ -, δ - y ϵ -tocoferol, tocol o α -tocoferolhidroquinona.

La estequiometría entre grupos acrilato y compuestos de carbonilo por norma general asciende a 1 : 0,05-1,5, preferentemente a 1 : 0,1-1,3, de forma particularmente preferente a 1 : 0,2-1,0 y de forma muy particularmente preferente a 1 : 0,4-1,0.

20 La relación molar de compuestos más que difuncionales (Ax) y (By) en total con respecto al total de los compuestos difuncionales (A2) y (B2) por norma general asciende a 1 : 0-5, preferentemente de 1 : 0,1 a 4, de forma particularmente preferente de 1 : 0,25 a 3, de forma muy particularmente preferente de 1 : 0,5 a 2 y en particular de 1 : 0,8-1,5.

25 La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente, como disolvente se pueden emplear preferentemente agua, petroléter, ligroina, tolueno, benceno, xileno, tetrahidrofurano (THF), éter de dietilo, dioxano o incluso el acrilato usado. La reacción se puede llevar a cabo también en ausencia de un disolvente.

Si se usa el acrilato como disolvente, entonces la mezcla de reacción producida, que contiene tanto el acrilato usado como acrilato de α -(1'-hidroxialquilo), se puede emplear purificado o sin separación del acrilato como tal, funcionando entonces el acrilato como diluyente reactivo (D).

30 Se puede prescindir de una purificación de la mezcla de reacción, evidentemente se puede purificar la mezcla naturalmente también mediante destilación, separación, lavado ácido, alcalino o neutro, filtración o similares.

35 En una forma de realización preferente se emplea el compuesto de carbonilo en relación con los grupos acrilato de forma subestequiométrica, de tal manera que se obtienen mezclas de reacción que contienen el producto de Baylis-Hillman en una mezcla con el acrilato empleado. Tales mezclas se pueden emplear ventajosamente en masas de revestimiento para el curado por radiación y/o el curado doble.

Los polímeros (S) según las posibilidades de reacción 2) a 9) que se han indicado anteriormente se caracterizan con respecto a los polímeros que se pueden obtener según la posibilidad de reacción 1) por el hecho de que están ramificados, mientras que los polímeros que se pueden obtener según la posibilidad de reacción 1) son polímeros lineales. Se prefieren polímeros lineales que se pueden obtener según la posibilidad de reacción 1).

40 El grado de ramificación (*Degree of Branching*, DB) de un polímero ramificado se calcula tal como se desvela en H. Frey y col., Acta Polym. 1997, 48, 30-35, allí véase la Fórmula (1).

De acuerdo con la Fórmula (1) de Frey y col., el grado de ramificación está definido como

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

45 en donde D, T y L son en cada caso las proporciones de unidades de monómeros incluidos de forma lineal, terminales o de ramificación en el polímero.

Los polímeros ramificados entre los compuestos (S) pueden presentar por ejemplo un grado de ramificación de al menos el 5 %, preferentemente de al menos el 10 %, de forma particularmente preferente de al menos el 15 %, de forma muy particularmente preferente de al menos el 20 % y en particular de al menos el 25 %. El grado de ramificación se puede determinar por ejemplo mediante analítica de RMN a base de sustancias modelo.

50 Un polímero con una estructura ramificada de forma ideal sin proporciones lineales presenta un grado de ramificación del 100 %, preferentemente los polímeros de acuerdo con la invención se pueden obtener como polímeros ramificados o altamente ramificados con un grado de ramificación de hasta el 99,9 %, de forma particularmente preferente de hasta el 99 %, de forma muy particularmente preferente de hasta 98 % y en especial de hasta 95 %.

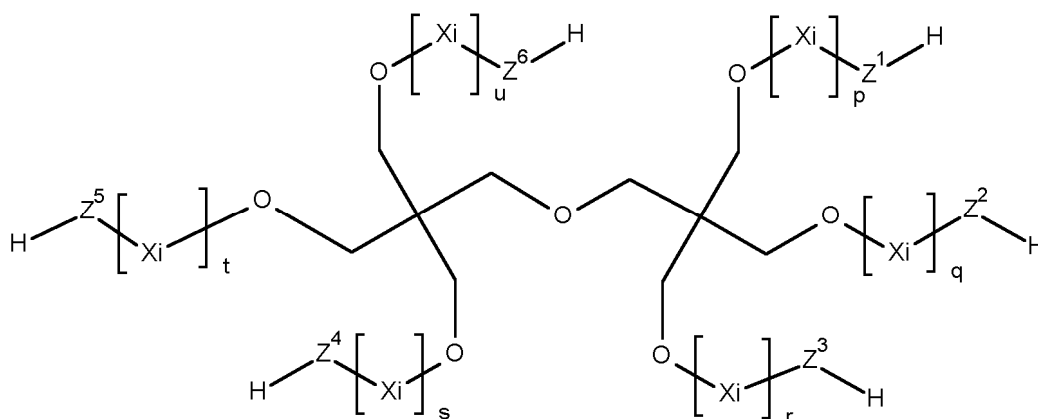
Los polímeros (S) por norma general son incoloros hasta de coloración amarillenta y se disuelven bien en disolventes tales como metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilacetamida, éster acético, acetato de butilo, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona o tolueno.

5 En una forma de realización preferente se emplean los compuestos de carbonilo en relación con los compuestos que presentan grupos acrilato de forma subestequiométrica, de tal manera que se obtienen mezclas de reacción que contienen el producto de Baylis-Hillman en una mezcla con el acrilato empleado. Tales mezclas se pueden emplear ventajosamente en masas para el curado por radiación y/o el curado doble.

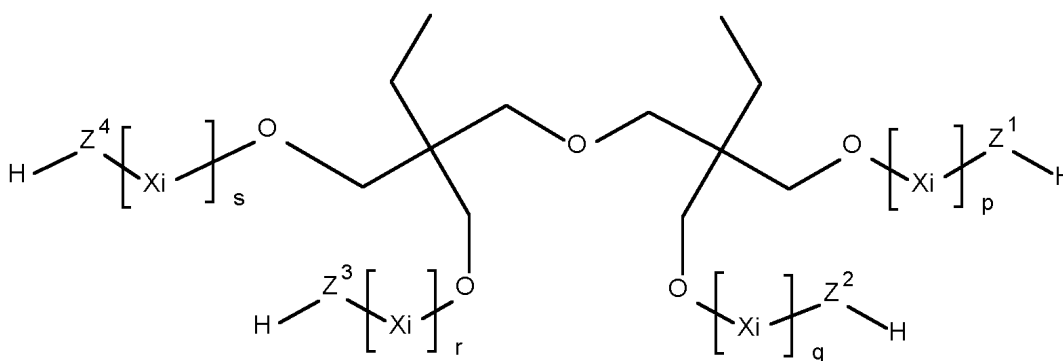
10 La composición curable contiene al menos un compuesto (C), que lleva al menos dos grupos tiol. La cantidad de compuesto (C) en la composición curable asciende preferentemente a del 10 % al 70 % en peso, o del 20 % al 70 % en peso, o del 25 % al 60 % en peso o del 40 % al 60 % en peso. El compuesto (C) presenta de acuerdo con la invención al menos dos grupos tiol, preferentemente de dos a 20, de forma particularmente preferente de dos a 15, de forma particularmente preferente de dos a doce, en particular de tres a diez y en especial de cuatro a seis. Por grupos mercapto o grupos tiol se entiende de acuerdo con la invención grupos -SH, en particular aquellos que están unidos a átomos de carbono terciarios, grupos metina o grupos metileno, se prefieren en particular los que están unidos a grupos metileno.

15 Los compuestos (C) preferentes poseen un peso molecular promedio en número M_n de al menos 400 g/mol. Preferentemente no se debería superar un peso molecular M_n de 5000 g/mol, preferentemente M_n no es más de 4500, de forma particularmente preferente no más de 4000, de forma muy particularmente preferente no más 3500 y en especial no más de 3000 g/mol. Mediante el peso molecular indicado es posible mantener tan reducidos como sea posible la volatilidad y el típico olor de los compuestos mercapto.

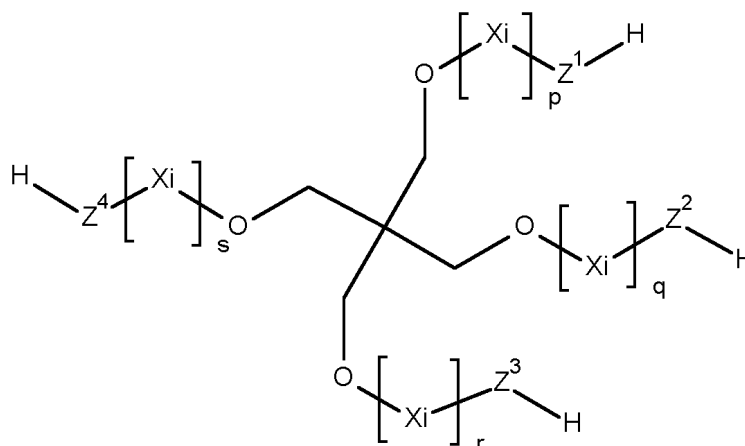
20 Tales compuestos (C) se pueden obtener preferentemente mediante reacción de al menos un éster de ácidos carboxílicos que llevan grupo tiol con polialcoholes. Preferentemente se trata en el caso de los compuestos (C) de compuestos (C1) de la Fórmula



25 o de compuestos (C2) de la Fórmula



o de compuestos (C3) de la Fórmula



en la que

Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ y Z⁶ son en cada caso independientemente entre sí un átomo de azufre o un resto de la Fórmula -(C=O)-R³-S-

R³ es un resto alquileo C₁ a C₆ divalente,

p, q, r, s, t, u, en cada caso son independientemente entre sí cero o un número entero positivo de 1 a 5, preferentemente cero o un número entero positivo de 1 a 4 y de forma particularmente preferente cero o un número entero positivo de 1 a 3 y de forma particularmente preferente 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, puede estar seleccionado independientemente entre sí del grupo compuesto por

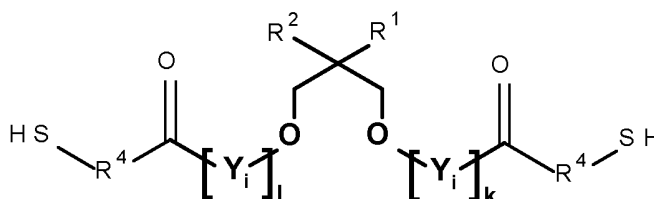
CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferentemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O y -CH(CH₃)-CH₂-O- y de forma particularmente preferente -CH₂-CH₂-O

en la que Ph se refiere a fenilo y Vin a vinilo,

con la condición de que en el caso de los compuestos (C1) al menos cuatro, preferentemente al menos cinco y de forma particularmente preferente los seis restos Z¹ a Z⁶ representen un grupo de la Fórmula -(C=O)-R³-S- y en el caso de los compuestos (C2) y (C3) al menos tres, preferentemente los cuatro restos Z¹ a Z⁴ representen un grupo de la Fórmula -(C=O)-R³-S-. Los demás restos Z¹ a Z⁶ o Z¹ a Z⁴ representen entonces un enlace sencillo.

Son ejemplos de R³ metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno y 1,6-hexileno, se prefiere metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno, se prefieren en particular metileno y 1,2-etileno.

Además en el caso de los compuestos (C) se puede tratar de compuestos (C4) de la funcionalidad dos o tres de la Fórmula



25

tetramercaptoacetato de di-tri-metilolpropano, se prefieren en particular tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (PETMP), tetramercaptoacetato de pentaeritritol (PETMA), hexa-(3-mercaptopropionato) de di-pentaeritritol, hexamercaptoacetato de di-pentaeritritol, tetra-(3-mercaptopropionato) de di-trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de di-trimetilolpropano y se prefiere muy en particular tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (PETMP) y tetramercaptoacetato de pentaeritritol (PETMA).

Opcionalmente, la masa de revestimiento de acuerdo con la invención puede contener al menos un diluyente reactivo (D) con un peso molecular promedio en número M_n de preferentemente menos de 1000, preferentemente menos de 750 y de forma particularmente preferente menos de 500 g/mol que presenta preferentemente al menos dos grupos (met)acrilato. Otros diluyentes reactivos son por ejemplo aquellos con grupos epóxido, en particular éter de glicidilo, así como éter de monoglicidilo al igual que éter de poliglicidilo. Los diluyentes reactivos son aditivos de baja viscosidad líquidos a temperatura ambiente. Gracias a la menor viscosidad de la masa de resina reactiva se consigue una mejor penetración en materiales porosos (imbibición de tejidos, revestimiento de hormigón) o se mejora la procesabilidad mediante moldeo por transferencia (por ejemplo procedimiento de RTM). Por otro lado, tales masas de resina reactiva permiten una mayor carga con cargas, a partir de lo cual se produce como resultado una menor contracción de volumen durante el curado. Asimismo se pueden mejorar las propiedades mecánicas de la resina curada al igual que la economía. Los diluyentes reactivos pueden reaccionar con los polímeros y unirse de forma covalente al polímero y, por tanto, entonces ya tampoco pueden migrar.

Los diluyentes reactivos son por ejemplo también monómeros de (met)acrilato y oligómeros de (met)acrilato tales como por ejemplo acrilato de beta-carboxietilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de nonilo, acrilato de isononilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de octil-decilo (ODA), acrilato de bencilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de t-butil-ciclohexilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de fenoxietilo etoxilado, acrilato de fenoxietilo propoxilado, acrilato de nonil-fenoxietilo, acrilato de butoxietilo, acrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dihidrociclopentadienilo, acrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de uretano, acrilato de epoxi, diacrilato de hexanodiol (HDDA), diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de dietilenglicol (DEGDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de trietilenglicol (TEGDA), diacrilato de butanodiol (BDDA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) y diacrilato de n-pentanoglicol (NPGDA). Otros diluyentes reactivos son por ejemplo metacrilato de glicidilo (GMA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA), dimetacrilato de etilenglicol (EGD-MA), dimetacrilato de propilenglicol (PGDMA), dimetacrilato de ciclohexano, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, metacrilato de isobornilo, metacrilato de metilo (MMA), trimetacrilato de trimetilolpropano etoxilado y trimetacrilato de tri-metilolpropano (TMPTMA).

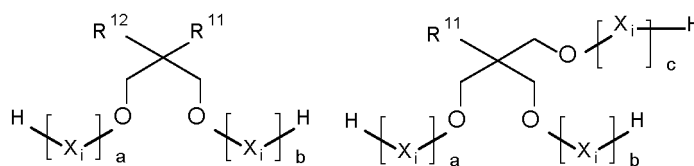
Adicionalmente pueden estar contenidos también diluyentes (disolventes) no reactivos, por ejemplo en cantidades del 0 al 5 % en peso con respecto a la composición total. Estos disolventes presentan preferentemente un elevado punto de ebullición. Los disolventes son por ejemplo ésteres de ácido graso, xileno, tetrahidrofurano, éter de metil-*tert*-butilo, acetato de etilo, metiletilcetona, etc.

La cantidad de compuesto (D) en la composición curable asciende preferentemente a de 0 a 60 % en peso o de 0 a 50 % en peso o del 1 a 50 % en peso o del 5 al 30 % en peso o del 10 al 40 % en peso.

En el caso del al menos un, preferentemente uno a cuatro, de forma particularmente preferente uno a tres, de forma muy particularmente preferente de uno a dos y de forma muy particularmente preferente exactamente un compuesto curable por radiación (D) con al menos 2 grupos acrilato o metacrilato, de forma preferente dos a diez, de forma particularmente preferente de dos a seis, de forma muy particularmente preferente de tres a cuatro grupos acrilato o metacrilato, preferentemente grupos acrilato, se trata preferentemente de éster de ácido(met)acrílico de polioles, preferentemente polioles alcoxilados.

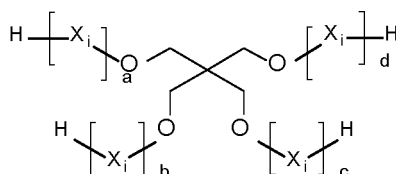
Son ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico de polioles diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, penta- o hexaacrilato de ditrimetilolpropano, tri- o tetraacrilato de pentaeritritol, di- o triacrilato de glicerina, así como di- y poliacrilatos de alcoholes de azúcar tales como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt.

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

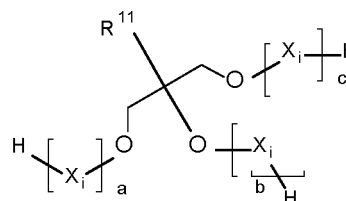


(VIIa)

(VIIb)



(VIIc)



(VIId)

en la que

R^{11} y R^{12} se refieren independientemente entre sí a hidrógeno o alquilo C_1 - C_{18} sustituido dado el caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, a, b, c, d se refieren independientemente entre sí en cada caso a un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5 y de forma particularmente preferente de 1 a 3 y cada X_i para $i = 1$ a a, 1 a b, 1 a c y 1 a d puede estar seleccionado independientemente entre sí del 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 $-CHPh-CH_2-O-$, preferentemente del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ y de forma particularmente preferente $-CH_2-CH_2-O-$, en donde Ph se refiere a fenilo y Vin a vinilo.

En la misma representan alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4,-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hetadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferentemente metilo, etilo o n-propilo, de forma muy particularmente preferente metilo o etilo.

A este respecto se trata de forma particularmente preferente de (met)acrilatos de glicerina no etoxilada o etoxilada de una a seis veces, propoxilada o de forma mixta etoxilada y propoxilada y en particular en exclusiva etoxilada, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol o dipentaeritritol. Se prefiere muy en particular triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y acrilatos de trimetilolpropano alcoxilado de una a seis veces, de forma particularmente preferente etoxilado, ditrimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o dipentaeritritol. Además, en el caso de los compuestos (D) se puede tratar de diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol.

Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención están compuestas preferentemente del siguiente modo:

- (S) del 10 al 80, preferentemente del 40 al 75 % en peso
- (S1) y (S2) conjuntamente de 0 a 80, preferentemente del 10 al 60 % en peso,
- (C) del 10 al 70, preferentemente del 25 al 60 % en peso,
- (D) del 0 al 60, preferentemente del 5 al 30 % en peso y
- (F) del 0 al 10, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso

con la condición de que la suma dé siempre el 100 % en peso, ascendiendo la estequiometría de grupos tiol en (C) a grupos acrilato en (S), (S1) y (S2) preferentemente a de 0,2:1 a 3,8:1 o de 0,8:1 a 2,5:1.

Para acelerar la adición de los grupos tiol del componente (C) a los grupos acrilato de los componentes (S), (S1) y (S2) está presente preferentemente al menos un catalizador (E) en la masa de revestimiento. Como catalizadores (E) para la aceleración de la reacción de adición en la masa de revestimiento pueden emplearse aminas primarias, secundarias y terciarias así como sales de amonio cuaternarias, iminas o sales de iminio. Los mismos pueden ser

alifáticos o aromáticos, preferentemente alifáticos. Se prefiere amina terciaria, 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, dimetilciclohexilamina, dietilciclohexilamina, metildiciclohexilamina, etildiciclohexilamina, 4-N,N-dimetilamino-piridina, 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, preferentemente 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 forma particularmente preferente N-metildiciclohexilamina, 3-aminoquinuclidina y 3-hidroxiquinuclidina.

El catalizador se emplea preferentemente en cantidades de 0,1 al 15 % en peso con respecto a la suma de (S) y (C), preferentemente 0,2-10, de forma particularmente preferente 0,5-8 y de forma particularmente preferente 1 a 5 % en peso.

Además, las composiciones curables pueden contener opcionalmente al menos un fotoiniciador (F) y/u opcionalmente otros aditivos típicos para la respectiva aplicación. La cantidad de fotoiniciador (F) en la composición curable asciende por ejemplo a del 0 al 10 % en peso o del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso o del 0,1 al 2 % en peso.

Los fotoiniciadores (F) pueden ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", Volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volumen 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SI-TA Technology Ltd, Londres. Se consideran por ejemplo óxidos de mono- o bisacilfosfina tal como como se han descrito 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 BASF SE), fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo (Lucirin® TPO L de BASF SE), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819 de la empresa BASF SE), benzofenona, hidroxiacetofenona, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Como ejemplos cabe mencionar benzofenona, acetofenona, acetonaftona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilanttraquinona, terc-butilanttraquinona, éster de ácido anttraquinoncarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetil-benceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietil-tioxantona, 2,4-di-*iso*-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, benzoín-*iso*-butiléter, cloroxantenona, éter de benzoín-tetrahidropirano, éter de benzoín-metilo, éter de benzoín-etilo, éter de benzoín-butilo, éter de benzoín-*iso*-propilo, éter de 7H-benzoín-metilo, benz[de]an-tracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclo-hexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-di-metoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenil-acetofenona, 1,1-dicloracetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenonadimetilcetal, o metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, cetales de bencilo, tales como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metil)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, anttraquinonas tales como 2-metilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-*terc*-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilanttraquinona y 2,3-butandiona. También son adecuados fotoiniciadores que no amarillean o que amarillean poco de tipo éster de ácido fenilgloxílico tal como se describe en los documentos DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761. Entre estos fotoiniciadores se prefiere óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, benzofenona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-di-metoxi-2-fenilacetofenona.

Un objeto de la invención también es la producción de cuerpos conformados a partir de la composición curada de acuerdo con la invención. A este respecto, en una forma de realización preferente se introduce la composición de acuerdo con la invención mediante tecnología VARTM en el molde para el endurecimiento hasta dar el cuerpo conformado.

Otro objeto de la invención es la composición curada que se puede obtener o que se obtiene mediante el endurecimiento de la composición de acuerdo con la invención. Para esto se cargan las composiciones de acuerdo con la invención en moldes especiales o se aplican sobre superficie y se hacen endurecer mediante aumento de la temperatura. En la composición pueden estar contenidos también otras cargas, en particular para una aplicación sobre superficies. Estas cargas están seleccionadas del grupo de los agentes de tixotropía (por ejemplo ácidos silícicos pirógenos hidrófilos e hidrófobos), estabilizantes UV (por ejemplo óxidos a nanoescala tales como dióxido de titanio y óxido de cinc), agentes ignífugos (por ejemplo polifosfatos y fósforo), silicatos y carbonatos para la mejora de las propiedades mecánicas. Estas cargas pueden estar contenidas tanto en los componentes (a) y/o (b) y/o en el componente de agente de curado de tiol (c). Pero también se pueden añadir mediante mezcla como componente independiente a la composición de acuerdo con la invención.

Los moldes empleados en los que se introduce la composición de acuerdo con la invención pueden contener material de refuerzo por fibras o elementos que se deben proteger frente a influencias ambientales, tales como humedad, oxígeno, granos de polvo u otros materiales o influencias agresivas.

Después del curado de la composición de acuerdo con la invención se obtienen resinas curadas que se pueden preparar tanto en el interior de un molde como libremente fuera de cualquier tipo de molde. Las resinas curadas preferentes son aquellas que están endurecidas en una pieza de molde. Estas piezas conformadas están seleccionadas del grupo de piezas conformadas para automóviles, aviones, barcos, botes, artículos deportivos y álabes de rotor para turbinas eólicas. Estas piezas conformadas pueden estar diseñadas tanto con como sin un material de refuerzo de fibras y/o la composición de acuerdo con la invención puede contener también materiales de refuerzo de fibras. Los materiales de refuerzo de fibras pueden ser por ejemplo tejidos, telas no tejidas de fibras paralelas uni- o multiaxiales, no tejidos y fibras cortas de los siguientes materiales de fibras: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de PE (Dyneema) o fibras de basalto. Se prefieren tejidos de telas no tejidas de fibras paralelas uni- y multiaxiales de fibras de vidrio y fibras de carbono. En el caso componentes grandes que están reforzados por fibras, los componentes están diseñados preferentemente con el material de refuerzo de fibras. Se prefieren en particular telas no tejidas de fibras paralelas uni- y multiaxiales de fibras de vidrio.

Representa un ventaja de la presente invención el hecho de que las composiciones curables a temperatura ambiente no se endurecen o solo muy lentamente y muestran un perfil escalonado de endurecimiento y, por tanto, se pueden emplear ventajosamente en procedimientos de moldeo por inyección.

Se pueden usar en particular para la producción de materiales compuestos de polímero a base de resinas reactivas. Los materiales compuestos de polímero son por ejemplo materiales compuestos de fibras tales como por ejemplo materiales compuestos de fibra de vidrio o materiales compuestos de fibra de carbono. Por tanto, también son objeto de la invención tales materiales compuestos de polímero, en particular materiales compuestos de fibras, producidos mediante el uso de las composiciones curables que se van a emplear de acuerdo con la invención.

Son procedimientos para la producción de tales compuestos: moldeo por inyección, gofrado por inyección, extrusión, moldeo por inyección-reacción (*Reaction Injection Moulding* = RIM), técnicas de infusión tales como RTM (moldeo por transferencia de resina, *Resin Transfer Moulding*), VARTM (RTM asistido por vacío, *Vacuum Assisted RTM*), procedimientos de colocación de cinta, técnicas de bobinado en particular revestimiento de cinta, bobinado de filamento, laminación manual y pultrusión. También se pueden aplicar en general como resina reactiva que puede endurecer térmicamente con un buen perfil de endurecimiento (curado instantáneo, "*Snap Cure*") y con propiedades de adherencia excelentes, por ejemplo para adhesivos reactivos en caliente (automoción: reducidos tiempos de ciclo), revestimientos que endurecen en caliente, etc.

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 otras cosas los siguientes coadyuvantes y aditivos: cargas, agentes de tixotropía (por ejemplo ácidos silícicos pirógenos hidrófilos e hidrófobos), estabilizantes UV (por ejemplo óxidos a nanoescala tales como dióxido de titanio y óxido de cinc), agentes ignífugos (por ejemplo polifosfatos y fósforo), silicatos y carbonatos para la mejora de las propiedades mecánicas.

Antes de la aplicación se pueden obtener las composiciones que se van a emplear de acuerdo con la invención mediante mezcla de al menos uno de los componentes (S) y (C), así como opcionalmente además los componentes (S1), (S2), (D) y/o (F) así como opcionalmente otros aditivos. A este respecto puede ser razonable introducir mediante mezcla los componentes opcionales (D) y/o (F) y/u otros aditivos antes de la mezcla ya en uno de los componentes (S) y (C), de tal manera que se pueden mantener como reserva los mismos como formulación de mezcla madre. En este caso se reduce la preparación de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención a la mezcla de dos componentes. También es posible mezclar todos los componentes entre sí a excepción del catalizador (E) e iniciar el curado entonces mediante la adición y entremezclado del catalizador (E).

Después de la mezcla de los componentes o la adición del catalizador (E), la composición tiene un periodo de aplicación de preferentemente más de 4 horas a temperatura ambiente. El periodo de aplicación significa el tiempo dentro del cual la composición no se endurece y todavía es suficientemente fluida con respecto a su aplicación (por ejemplo moldeo por inyección, RTM, adhesión en caliente).

Un curado por radiación se puede realizar con luz rica en energía, por ejemplo luz UV o haces de electrones. El curado por radiación se puede realizar a temperaturas elevadas. A este respecto se prefiere una temperatura por encima de la T_g del aglutinante curable por radiación. Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados por ejemplo radiadores de baja presión de mercurio, radiadores de presión media, radiadores de alta presión así como lámparas fluorescentes, radiadores de impulsos, radiadores de halogenuro de metal, equipos de destellos electrónicos, por lo que es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o radiadores de Excimer. El curado por radiación se realiza mediante la acción de radiación rica en energía, es decir, radiación UV o luz diurna, preferentemente luz en el intervalo de longitud de onda de $\lambda=200$ a 700 nm, de forma particularmente preferente de $\lambda=200$ a 500 nm y de forma muy particularmente preferente $\lambda=250$ a 400 nm o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación electrónica; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láseres, lámparas pulsadas (destellos de luz), lámparas LED, lámparas de halógenos o radiadores Excimer. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación durante el curado por UV se encuentra en el intervalo de 80 a 3000 mJ/cm². Evidentemente se pueden emplear también varias fuentes de radiación para el curado, por ejemplo de dos a cuatro. Las mismas pueden irradiar también en intervalos

5 en cada caso distintos de longitud de onda. La irradiación se puede llevar opcionalmente también con exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además se puede realizar la irradiación al cubrirse la masa de revestimiento con medios transparentes. Son medios transparentes por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Se prefiere en particular una irradiación del modo como se describe en el documento DE-A1 199 57 900.

Representa una ventaja de las composiciones que se van a emplear de acuerdo con la invención que incluso con un curado en una atmósfera que contiene oxígeno se dan propiedades similarmente buenas de revestimiento como en el caso del curado en una atmósfera inerte.

10 Las indicaciones en ppm y porcentaje usadas en el presente documento se refieren, a menos que se indique otra cosa, a porcentajes en peso y ppm.

Los siguientes ejemplos van a aclarar la invención, pero no limitar la misma a estos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del aglutinante de acuerdo con la invención, resina A

15 Se añadió DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; 0,0375 mol; 4,2065 g) a una suspensión de diacrilato de 1,4-butanodiol (0,900 mol; 178,3942 g) e isoftalaldehído (0,750 mol; 100,5990 g) en THF (150 ml). La mezcla obtenida se agitó durante 48 h a 50 °C y a continuación se retiró THF al vacío. El residuo se recogió en acetato de etilo y se lavó con HCl al 10 %. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄ y se retiró el disolvente al vacío (80 °C, 1 mbar). El producto se obtuvo en forma de un líquido viscoso claro e incoloro.

20 Ejemplo 2 (comparación), resina B

Se añadió DABCO (0,075 mol; 8,413 g) a una suspensión de diacrilato de 1,4-butanodiol (1,800 mol; 356,788 g) y tereftaldehído (1,500 mol; 201,198 g) en tetrahidrofurano (THF, 300 ml). La mezcla resultante se agitó durante 48 h a 60 °C. Después de esto se retiró THF al vacío. La mezcla restante se recogió en acetato de etilo y se lavó con HCl al 10 % para retirar los restos del catalizador. Entonces, la fracción orgánica se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), se filtró y se retiró el disolvente al vacío. Para la purificación adicional se trató la mezcla durante 12 h a 80 °C y 1 mbar.

25 La cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF con patrón de PMMA dio un M_w de 1100 g/mol y un M_n de 910 g/mol. El producto era un líquido viscoso claro de coloración amarilla.

Ejemplo 3: Endurecimiento

30 9 g de resina A = componente 1 (aglutinante)

10,4 g de tetrakis-(3-mercapto-propionato) de pentaeritritol (agente de reticulación) mezclados con 170 mg de PC-Kat® NP112 (N-metildiciclohexilamina, catalizador) = componente 2

Se mezclaron en los componentes 1 y 2.

Durante >16 h a temperatura ambiente no se constató ningún endurecimiento (periodo de aplicación largo).

35 A 70 °C se produce un endurecimiento brusco ("curado instantáneo") en menos de 1 h.

Se produce un material sólido, transparente, claro e incoloro con una dureza Shore de 88 A y 56 D.

Ejemplo 4: Ejemplo comparativo

9 g de resina B = componente 3 (aglutinante)

40 10,4 g de tetrakis-(3-mercapto-propionato) de pentaeritritol (agente de reticulación) mezclados con 80 mg de N-metildiciclohexilamina (catalizador) = componente 4

El componente 3 se mezcló con el componente 4.

Después de 2 h endurecimiento sin pegajosidad a temperatura ambiente con una dureza Shore A de 76.

45 Con el uso de 170 mg en lugar de 80 mg de catalizador se produce el curado completo sin pegajosidad a temperatura ambiente en una reacción muy exotérmica ya en el intervalo de 20 minutos. A este respecto se forma una superficie irregular con muchas burbujas indeseadas.

Como resultado, el empleo del sistema de acuerdo con la invención conduce a un periodo de aplicación prolongado con un perfil de endurecimiento bietápico, mientras que el ejemplo comparativo endurece ya después de un tiempo

corto a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

Se dispone una mezcla de 201 g (1,5 mol) de isoftalaldehído, 148 g (0,5 mol) de triacrilato de trimetilpropano, 192 g (1,5 mol) de acrilato de butilo y 3,74 g (0,0333 mol) de DABCO. La mezcla se agita durante 48 horas a 60 °C.

5 El producto es ligeramente viscoso

Cromatografía de permeación en gel (THF): Mn = 680; Mw = 1220;
 Polidispersidad de 1,8

Ejemplo 6 Endurecimiento

10 El endurecimiento se realizó con los componentes mencionados en la Tabla 1 mediante el uso del catalizador aún presente del Ejemplo 5.

El endurecimiento se puede realizar a 70 °C en de 5 a 60 minutos (típicamente en 30 minutos) o a 120 °C en 1 a 5 minutos.

Los productos endurecidos tenían las temperaturas de transición vítrea reproducidas en la Tabla 1.

Tabla 1

	Polímero del Ej. 5 [g]	BADGE [g]	PE-SH	TMP-SH	Tg [°C]
6A	10	-	10	-	50,0
6B	10	-	-	10	40,3
6C	10	10	10	-	21,5
6D	10	10	-	10	

Tg: Temperatura de transición vítrea, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM3418/82, la denominada "temperatura de punto medio")
 BADGE: diglicidiléter de bisfenol A
 PE-SH: tetrakis-(3-mercapto-propionato) de pentaeritritol
 TMP-SH: tris-(3-mercapto-propionato) de trimetilpropano

15

Ejemplo 7

Se dispone una mezcla de 134 g (1 mol) de isoftalaldehído, 396 g (2 mol) de diacrilato de butanodiol y 8,98 g (0,08 mol) de DABCO. La mezcla se agita durante 48 h a 60 °C. El producto es viscoso.

20 Cromatografía de permeación en gel (THF): Mn = 770; Mw = 1330;
 Polidispersidad de 1,73

Ejemplo 8

80 g de producto del Ejemplo 7 se mezclaron con 1,44 g de ácido benzoico y se agitaron a 60 °C durante 3 h.

Ejemplo 9

150 g de producto del Ejemplo 7 se mezclaron con 1,35 g de ácido benzoico y se agitaron a 60 °C durante 2 h.

25 **Ejemplo 10: Endurecimiento**

El endurecimiento se realizó con los componentes mencionados en la Tabla 2 mediante el uso del catalizador en cada caso aún existente de los Ejemplos 7 a 9.

El endurecimiento se puede realizar a 70 °C en de 5 a 60 minutos (típicamente en 30 minutos) o a 120 °C en de 1 a 5 minutos.

30 Los productos endurecidos tenían las temperaturas de transición vítrea reproducidas en la Tabla 2.

Tabla 2

	Polímero del Ej. 7 [g]	Polímero del Ej. 8 [g]	Polímero del Ej. 9 [g]	PE-SH	TMP-SH	Tg [°C]
10A	10	-	-	10	-	38,0
10B	10	-	-	8	-	45,8
10C	10	-	-	-	10	25,2

ES 2 715 418 T3

	Polímero del Ej. 7 [g]	Polímero del Ej. 8 [g]	Polímero del Ej. 9 [g]	PE-SH	TMP-SH	Tg [°C]
10D	10	-	-	-	8	16,5
10E	-	10	-	10	-	26,1
10F	-	10	-	8	-	17,3
10G	-	-	10	10	-	35,3
10H	-	-	10	8	-	22,2
10I	-	-	10	-	10	11,7

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el curado de composiciones curables, en el que

- se pone a disposición al menos una composición curable mediante calentamiento y
- mediante calentamiento a temperaturas superiores o iguales a 60 °C se causa un endurecimiento de la composición,

conteniendo la composición curable al menos los siguientes constituyentes

- (a) al menos un polímero (S) que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto con dos grupos aldehído y al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por compuestos de acrilato con más de dos grupos acrilato (By) y compuestos de diacrilato (B2),
- (b) opcionalmente al menos un compuesto no polimérico, seleccionado de compuestos (S1) con un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo) y compuestos (S2) con dos o más grupos acrilato de α -(1'-hidroxialquilo),
- (c) al menos un compuesto (C), que lleva al menos dos grupos tiol,
- (d) opcionalmente al menos un diluyente reactivo (D) con un peso molecular promedio en número M_n de preferentemente menos de 1000 g/mol, que presenta preferentemente al menos dos grupos (met)acrilato,
- (e) opcionalmente al menos un catalizador (E) que es capaz de acelerar la adición de grupos tiol a grupos acrilato y
- (f) opcionalmente al menos un fotoiniciador (F).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición curable a temperatura ambiente en el intervalo de 4 h muestra un aumento de la viscosidad de menos de 100000 mPa.

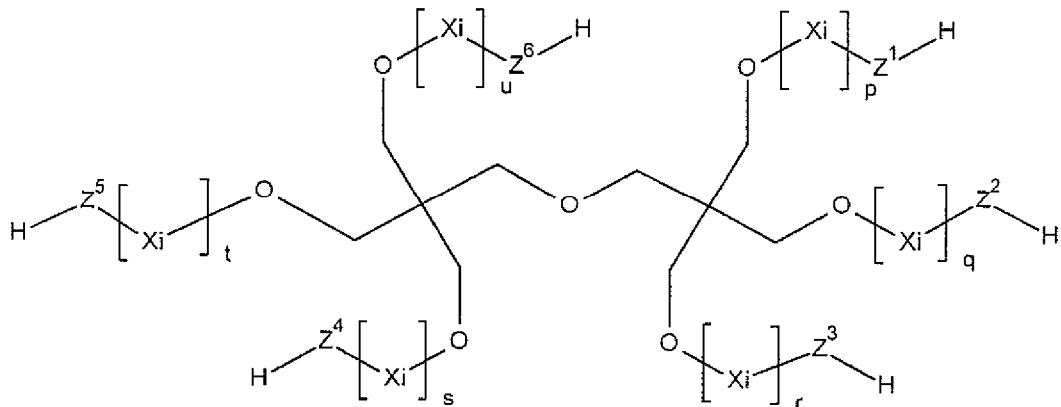
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto con dos o más grupos aldehído está seleccionado de ftalaldehído, isoftaldehído y sus mezclas, pudiendo usarse también otros compuestos de carbonilo, en particular tereftaldehído y/o benzaldehído para la preparación del polímero (S).

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos de diacrilato (B2) se trata de acrilatos difuncionales de alcanodiolos, cicloalcanodiolos, polietilenglicoles inferiores o diaminas y porque los compuestos de acrilato (By) están seleccionados del grupo compuesto por polieteracrilatos, poliesteracrilatos, polioliacrilatos acrilados, acrilatos de uretano y ésteres de ácido acrílico de polioles opcionalmente alcoxilados.

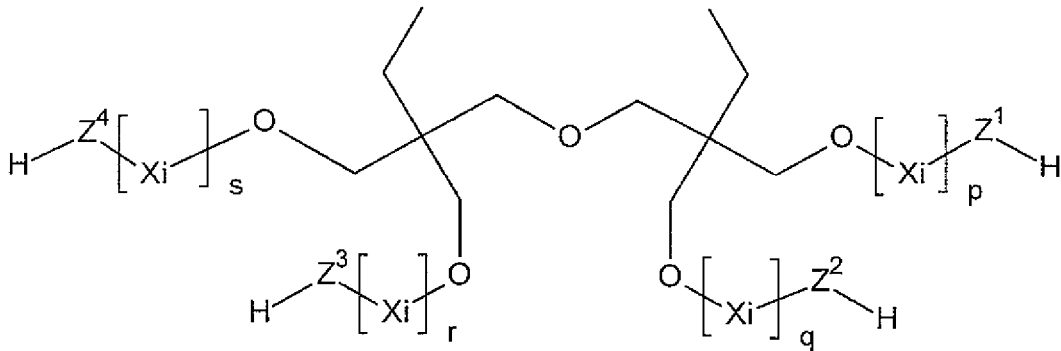
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los compuestos de acrilato (By) y (B2) están seleccionados del grupo compuesto por diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,8-octanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,3-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodimetanol, diacrilato de 1,2-ciclohexanodiol, diacrilato de 1,3-ciclohexanodiol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, N,N'-bisacriloil-2,2-diaminoetano, N,N'-bisacriloil-1,6-diaminohexano, N,N'-bisacriloil-piperazina, triacrilato de trimetilolpropano, pentaacrilato de ditrimetilolpropano, hexaacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de glicerina, triacrilato de glicerina, di- o poliácridatos de alcoholes de azúcar, tales como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitól (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt, di- o poliácridatos de polioliésteres, di- o poliácridatos de polioliéteres, di- o poliácridatos de poli-THF con una masa molar de entre 162 y 2000, di- o poliácridatos de poli-1,3-propanodiol con una masa molar de entre 134 y 1178, di- o poliácridatos de polietilenglicol con una masa molar de entre 106 y 898 así como di- o poliácridatos de uretano y di- o poliácridatos de policarbonato.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto de acrilato es un compuesto de diacrilato (B2) y está seleccionado del grupo compuesto por diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol y diacrilato de 1,6-hexanodiol.

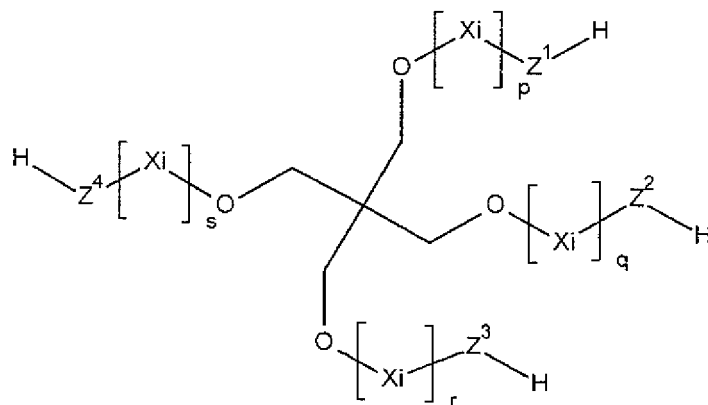
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos (C) con al menos dos grupos tiol se trata de compuestos (C1) de la Fórmula



o de compuestos (C2) de la Fórmula



o de compuestos (C3) de la Fórmula



5

en las que

Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵ y Z⁶ son en cada caso independientemente entre sí un enlace sencillo o un resto de la Fórmula -(C=O)-R³-S-,

R³ es un resto alquileo C₁ a C₆ divalente,

10 p, q, r, s, t, u, en cada caso son independientemente entre sí cero o un número entero positivo de 1 a 5, preferentemente cero o un número entero positivo de 1 a 4 y de forma particularmente preferente cero o un número entero positivo de 1 a 3 y de forma particularmente preferente 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, puede estar seleccionado independientemente entre sí del grupo compuesto por

15 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-, preferentemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O y -CH(CH₃)-

CH₂-O- y de forma particularmente preferente -CH₂-CH₂-O

en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo,

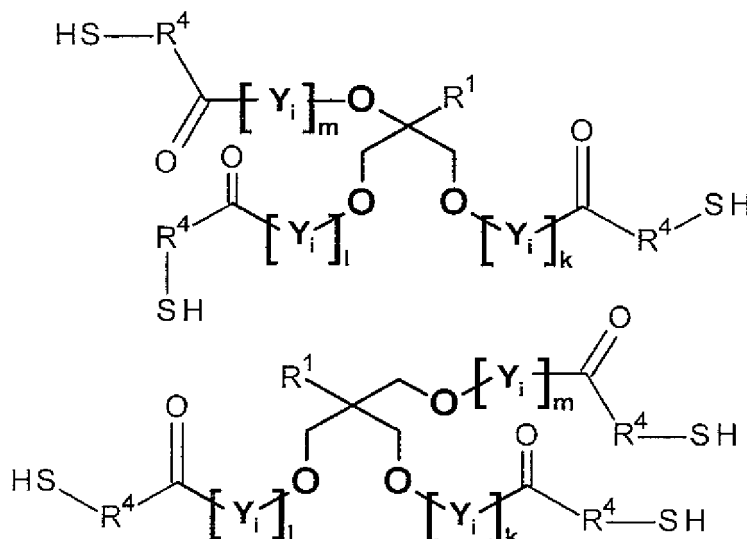
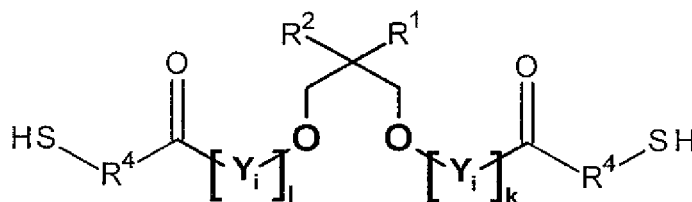
con la condición de que en el caso de los compuestos (C1) al menos cuatro, preferentemente al menos cinco y

de forma particularmente preferente los seis restos Z¹ a Z⁶ representen un grupo de la Fórmula -(C=O)-R³-S- y

en el caso de los compuestos (C2) y (C3) al menos tres, preferentemente los cuatro restos Z¹ a Z⁴ representen

un grupo de la Fórmula -(C=O)-R³-S-.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos (C) con al menos dos grupos tiol se trata de compuestos (C4) de la funcionalidad dos o tres de las Fórmulas



en donde

R¹, R² son en cada caso independientemente entre sí hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄,

R⁴ es metileno o 1,2-etileno,

k, l, m, n, en cada caso independientemente entre sí, son cero o un número entero positivo de 1 a 5, preferentemente cero o un número entero positivo de 1 a 4 y de forma particularmente preferente cero o un número entero positivo de 1 a 3, cada Y_i para i = 1 a k, 1 a l, 1 a m y 1 a n puede estar seleccionado independientemente entre sí del grupo compuesto por

-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-, preferentemente del grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O y -CH(CH₃)-CH₂-O- y de forma particularmente preferente -CH₂-CH₂-O-, en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto (C) está seleccionado del grupo compuesto por di-(3-mercaptopropionato) de etilenglicol (GDMP), tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano (TMPMP), trimercaptoacetato de trimetilolpropano (TMPMA), éster de ácido 3-mercaptopropiónico de poli-1,2-propilenglicol con la masa molar de 500 a 2500 g/mol o éster de ácido 3-mercaptopropiónico de trimetilolpropano etoxilado con la masa molar de hasta 1500 g/mol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (PETMP), tetramercaptoacetato de pentaeritritol (PETMA), tetra-(3-mercaptopropionato) de di-pentaeritritol, tetramercaptoacetato de di-pentaeritritol, penta-(3-mercaptopropionato) de di-pentaeritritol, pentamercaptoacetato de di-pentaeritritol, hexa-(3-mercaptopropionato) de di-pentaeritritol, hexamercaptoacetato de di-pentaeritritol, tetra-(3-mercaptopropionato) de di-trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de di-trimetilolpropano así como sus productos alcoxilados, por ejemplo etoxilados y/o propoxilados, preferentemente etoxilados.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador (E) está seleccionado del grupo compuesto por aminas primarias, secundarias y terciarias, fosfinas primarias, secundarias y terciarias, sales de amonio o fosfonio cuaternarias, iminas y sales de iminio.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se trata de un procedimiento seleccionado del grupo compuesto por moldeo por inyección, gofrado por inyección, extrusión, moldeo por inyección-reacción (*Reaction Injection Moulding* = RIM), RTM (moldeo por transferencia de resina, *Resin Transfer Moulding*), VARTM (RTM asistido por vacío, *Vacuum Assisted RTM*), procedimientos de colocación de cinta, revestimiento de cinta, bobinado de filamento, laminación manual, pultrusión, adhesión reactiva en caliente y revestimientos que endurecen en caliente.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición curable contiene los siguientes constituyentes
- (a) del 10 al 80 % en peso del polímero (S)
 (b) conjuntamente del 0 al 80 % en peso de los compuestos (S1) y (S2)
 (c) del 10 al 70, preferentemente del 25 al 60 % en peso del compuesto (C),
 15 (d) del 0 al 60, preferentemente del 5 al 30 % en peso del diluyente reactivo (D),
 (f) de 0 al 10, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso de fotoiniciador (F)
- con la condición de que la suma dé siempre el 100 % en peso, ascendiendo la estequiometría de grupos tiol en (C) a grupos acrilato en (S), (S1) y (S2) preferentemente a de 0,2:1 a 3,8:1 o de 0,8:1 a 2,5:1.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** a partir de la composición curada se producen cuerpos conformados, introduciéndose la composición preferentemente mediante tecnología VARTM en un molde para el endurecimiento hasta dar el cuerpo conformado.
14. Composición curable, adecuada para un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, pudiendo curarse la composición mediante calentamiento a temperaturas superiores o iguales a 60 °C y conteniendo los siguientes constituyentes
- 25 (a) al menos un polímero (S) que se puede obtener mediante la reacción de al menos un compuesto con dos grupos aldehído y al menos un compuesto de acrilato (B), seleccionado del grupo compuesto por compuestos de acrilato con más de dos grupos acrilato (By) y compuestos de diacrilato (B2),
 siendo el al menos un compuesto con dos grupos aldehído un dialdehído aromático con estructura molecular
 angulada con respecto a los enlaces de los dos grupos aldehído,
 30 (b) opcionalmente al menos un compuesto (S1) con un grupo acrilato de α -(1'-hidroxialquilo),
 (c) al menos un compuesto (C), que lleva al menos dos grupos tiol,
 (d) opcionalmente al menos un diluyente reactivo (D) con un peso molecular promedio en número M_n de menos
 de 1000 g/mol, que presenta al menos dos grupos (met)acrilato,
 35 (e) opcionalmente al menos un catalizador (E) que es capaz de acelerar la adición de grupos tiol a grupos
 acrilato y
 (f) opcionalmente al menos un fotoiniciador (F).
15. Composición curable de acuerdo con la reivindicación 14, estando seleccionado el al menos un compuesto con dos grupos aldehído de ftalaldehído, isoftalaldehído y sus mezclas, pudiendo usarse también otros compuestos de carbonilo, en particular tereftalaldehído y/o benzaldehído para la preparación del polímero (S).
- 40 16. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 15 para el procedimiento de acuerdo con una de las realizaciones 1 a 13.
17. Composición curada que se puede preparar mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, tratándose preferentemente de un material compuesto de polímero, en particular de un material compuesto de fibras y de forma muy particularmente preferente de un material compuesto de fibra de vidrio
 45 o de un material compuesto de fibra de carbono.