

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 004**

51 Int. Cl.:

C07C 69/72 (2006.01)

C07C 59/58 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 05742531 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1756035**

54 Título: **Revestimientos curables por radiación para sustratos metálicos de oligómeros multifuncionales de acrilato**

30 Prioridad:

02.05.2004 US 567131 P

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

18.10.2013

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**GOULD, MICHAEL;
MARINO, THOMAS, L.;
MEJIRITSKI, ALEXANDRE y
MARTIN, DUSTIN, B.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 426 004 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

Revestimientos curables por radiación para sustratos metálicos de oligómeros multifuncionales de acrilato

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a una familia de revestimientos curables por radiación específicamente para sustratos metálicos que incluyen sustratos con “revestimientos” metálicos (por ejemplo, un acabado de aluminio “metalizado por bombardeo” sobre plástico o madera). El revestimiento puede ser de varios tipos funcionales incluyendo primeros, revestimientos pigmentados o revestimientos exteriores transparentes. Estos revestimientos de la invención están basados en resinas de acrilato multifuncionales formadas por medio de la reacción de un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional con β -ceto ésteres (por ejemplo, acetoacetatos), β -dicetonas (por ejemplo, 2,4-pentanodiona), β -cetoamidas (por ejemplo, acetoacetanilida, acetoacetamida), y/o otros compuestos de β -dicarbonilo que pueden participar en reacciones de adición de Michael. La presente invención se refiere además a revestimientos curados por radiación, curables en ausencia de fotoiniciadores exógenos.

Antecedentes

20 No se admite la información proporcionada a continuación como la técnica anterior de la presente invención, sino que se proporciona únicamente para contribuir a la comprensión por parte del lector.

Acrilato, metacrilato y otros monómeros insaturados se usan ampliamente en los revestimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros, y se pueden reticular por medio de luz ultravioleta en presencia de fotoiniciadores o por medio de curado por radicales libres iniciado por peróxido. Estos fotoiniciadores y/o peróxidos son normalmente compuestos multifuncionales de bajo peso molecular que pueden ser volátiles o que se absorben fácilmente a través de la piel y pueden provocar efectos adversos de salud. Los fotoiniciadores oligoméricos funcionalizados pueden solucionar algunos de estos inconvenientes; generalmente, los fotoiniciadores poliméricos son compuestos no volátiles, que no se absorben fácilmente a través de la piel. No obstante, se pueden requerir síntesis de multietapa, la baja funcionalidad puede resultar negativa con respecto a la reactividad y las propiedades finales, y puede requerirse todavía un catalizador o iniciador para llevar a cabo la reticulación.

La adición de Michael de los compuestos donadores de acetoacetato a los compuestos receptores de acrilato multifuncionales para preparar polímeros reticulados se ha descrito en la bibliografía. Por ejemplo, Mozner y Rheinberger presentaron la adición de Michael de acetoacetatos a triacrilatos y tetraacrilatos. (16 Macromolecular Rapid Communications 135 (1995)). Los productos formados fueron geles reticulados. En una de dichas reacciones, mostrada en la Figura 1, Mozner añadió un mol de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) que tenía 3 grupos funcionales a un mol de diacetoacetato de polietilenglicol (peso molecular 600) (PEG600-DAA) que tenía dos grupos funcionales. (Cada “grupo funcional” de acetoacetato reacciona dos veces, de manera que cada mol de diacetoacetato tiene cuatro equivalentes reactivos). La red resultante se considera “gelificada” o curada, a pesar de la presencia de grupos funcionales acrílicos que no han reaccionado. Aunque se puede favorecer una reacción adicional, esta red no se puede hacer líquida bien con calor o con disolvente, ya que está esencialmente reticulada.

La reacción se puede caracterizar por varias relaciones para describir los reaccionantes; una relación molar de TMPTA:PEG 600 DAA = 1:1, una relación de grupo funcional del número de acrilato con respecto a grupos funcionales de acetoacetato = 3:2, y una relación de equivalentes reactivos = 3:4.

Las patentes de EE.UU. 5.945.489 y 6.025.410, de Moy et al., y cedidas al cesionario de la presente invención, divulgan que determinados oligómeros no reticulados líquidos solubles, preparados por medio de una etapa de adición de Michael de compuestos donadores de β -dicarbonilo (por ejemplo, acetoacetatos) a acrilatos multifuncionales, se pueden reticular más usando luz ultravioleta o radiación de haz de electrones sin requerir fotoiniciadores costosos. Además, cuando se combinan proporciones precisas de compuestos aceptores de acrilato multifuncionales a compuestos donadores de β -dicarbonilo en presencia de un catalizador básico, el resultado son composiciones oligoméricas líquidas. Si se usan proporciones por debajo de los intervalos divulgados en los documentos de patente anteriormente citados, el resultado son geles reticulados o productos sólidos. Además, se pueden aplicar fácilmente las composiciones oligoméricas líquidas divulgadas a varios sustratos usando técnicas de revestimiento convencionales tales como laminado o pulverización antes del curado por radiación.

La patente de EE.UU. 5.565.525 (A) divulga una composición de resina curable a través de una reacción de Michael entre (a) un componente que tiene una pluralidad de grupos carbonilo α,β -insaturados y (b) un componente que tiene una pluralidad de grupos de metileno activado, metino activado o hidroxilo. La reacción de curado está catalizada con una sal de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio terciario, en presencia de un compuesto epoxi añadido independientemente a la composición o atraído covalentemente a cualquier componente (a) o componente (b).

65

Los acrilatos multifuncionales y metacrilatos se utilizan comúnmente en la preparación de películas reticuladas, adhesivos, aglutinantes para arena de fundición y otros materiales compuestos. La invención descrita en la presente memoria demuestra el uso ventajoso de estas resinas no reticuladas solas o modificadas por medio de reacción/mezcla con materiales adicionales en las aplicaciones de revestimiento sobre una variedad de sustratos metálicos. Estos materiales adicionales incluyen una variedad de monómeros acrílicos y oligómeros, aminas primarias, secundarias y terciarias, monómeros con funcionalidad de ácido, siliconas, elastómeros, ceras y otros para modificar y mejorar el rendimiento de los revestimientos.

Los revestimientos para sustratos metálicos basados en las resinas descritas anteriormente se pueden curar por medio de todos los métodos normalmente usados para reticular materiales con funcionalidad acrílica. Normalmente, el curado, o la reticulación, se consiguen a través de un mecanismo de cadenas de radicales libres, que puede requerir cualquier número de especies generadoras de radicales libres tales como peróxidos, hidroperóxidos, combinaciones REDOX y otros materiales que descomponen para formar radicales, bien cuando se calientan, o a temperatura ambiente, en presencia de una amina y un promotor de metal de transición. La luz ultravioleta (UV) y la radiación de haz de electrones (EB) son medios alternativos para iniciar la reacción por medio de descomposición de un fotoiniciador apropiado para formar radicales libres.

Los revestimientos descritos en la presente invención ofrecen ventajas significativas con respecto a los revestimientos basados en oligómeros y monómeros acrílicos multi-funcionales tradicionales ya que se pueden curar por medio de exposición a radiación UV sin la adición de un fotoiniciador. En condiciones de curado por UV típicas ($\sim 500 \text{ mJ/cm}^2$), se pueden curar eficazmente estos revestimientos sobre una variedad de sustratos metálicos con una cantidad pequeña o nula de fotoiniciador añadido. Los acrilatos multifuncionales tradicionales y/o oligómeros no experimentarán curado tras exposición a dichas dosis bajas de radiación UV a menos que se añada un fotoiniciador, con frecuencia en cantidades elevadas, a las formulaciones de revestimiento. Los fotoiniciadores tradicionales (por ejemplo, benzofenona) pueden ser tóxicos y caros. Una desventaja adicional es que los fotoiniciadores y/o sus productos de descomposición pueden contribuir al color de la película, lo que puede limitar la susceptibilidad de aplicación del revestimiento con respecto a los sustratos blancos y con colores claros.

Los nuevos revestimientos divulgados en la presente memoria exhiben propiedades de rendimiento que les convierten en muy eficaces a lo largo de una gama de sustratos metálicos. Tradicionalmente, para modificar las propiedades de las formulaciones de revestimiento que contienen fotoiniciador es preciso mezclar aditivos, incluyendo monómeros reactivos u oligómeros. Los aditivos tradicionales pueden conferir un coste más elevado y pueden comprometer algunos atributos de rendimiento. No obstante, las propiedades específicas de los revestimientos que resultan de la presente invención se pueden modificar ampliamente únicamente variando la composición oligomérica en lugar de mediante mezcla con aditivos. Se pueden someter las películas de revestimiento a estudio técnico para que exhiban intervalos amplios de dureza, tenacidad, flexibilidad, resistencia a la tracción, resistencia a manchas, resistencia al rayado, resistencia a impactos, resistencia al disolvente, etc. Se puede obtener casi cualquier parámetro deseado de rendimiento del revestimiento por medio de la selección apropiada de los bloques constitutivos de materia prima usados para preparar el oligómero.

Se puede conseguir el curado de los sistemas de revestimiento de poliacrilato convencionales sin un fotoiniciador UV. No obstante, normalmente dichos sistemas requieren el uso de una fuente altamente energética y costosa, tal como radiación de haz de electrones, y no se pueden conseguir con una radiación UV mucho más barata. El curado completo se puede conseguir con una cantidad pequeña o nula de fotoiniciador cuando los oligómeros de la invención se formulan para dar lugar a revestimientos curables por UV.

Se debe humedecer apropiadamente un revestimiento fuera de la superficie del sustrato para adherirlo bien a esa superficie. Existen tres fenómenos humectantes principales que aplican a los revestimientos: dispersión, humectación por adhesión, penetración o inmersión. La dispersión y la humectación por adhesión afectan directamente a la aplicación de un revestimiento a una superficie particular. La humectación por penetración o inmersión afecta a la aplicación de los revestimientos a estructuras superficiales porosas y a dispersiones de partículas. Cuando un fluido de revestimiento humecta una superficie, se desplaza un segundo fluido, normalmente aire. La tensión superficial, tanto del fluido de revestimiento como del sustrato, controla la acción de la humectación.

La dispersión de un líquido sobre un sólido se define como $S_{L/S} = \gamma_{SA} - (\gamma_{LA} + \gamma_{SL})$, donde γ_{SA} indica la tensión superficial del sustrato en aire, γ_{LA} indica la tensión superficial del revestimiento líquido en aire, y γ_{SL} indica la tensión superficial o energía libre de la interfaz sustrato/revestimiento líquido. Un fluido de revestimiento se dispersará espontáneamente cuando $S_{L/S}$ sea positivo o cero. Cuando $S_{L/S}$ es negativo, el revestimiento no humecta apropiadamente el sustrato. El revestimiento resultante se caracteriza por orificios, moteado o estructura de dibujos, y en el peor escenario, tendrá lugar la deshumeración completa ("formación de burbujas"). No se puede controlar la tensión superficial sustrato-aire por parte del diseñador de la resina y se asume que la tensión de la interfaz sustrato-revestimiento es mínima cuando las tensiones superficiales del sustrato y el fluido de revestimiento son casi idénticas. Por tanto, para una mejor humectación, la tensión superficial del revestimiento debería ser menor de cero, pero aproximadamente igual a la energía superficial del sustrato. Preferentemente, la tensión superficial de la resina de revestimiento debería ser de aproximadamente 3 a 10 dinas/cm menor que la energía superficial del sustrato.

El término *adhesión* se refiere a la atracción que las moléculas de un material experimentan hacia las moléculas de

un material diferente. La atracción de las moléculas de un material hacia otras moléculas del mismo material es *cohesión*. La tensión superficial de un líquido es una medida de su cohesión. El término análogo para un sólido es la energía superficial. La tensión superficial y la energía superficial tienen las mismas unidades (dinas/cm) y con frecuencia se usa la tensión superficial de manera intercambiable para hacer referencia al líquido o al estado sólido.

5 La teoría de ácido/base de Lewis es el estado actual del arte en cuanto a la comprensión del fenómeno. Se mantienen los átomos en estructuras más grandes denominadas moléculas por medio de dos tipos de enlaces: iónico y covalente. Moléculas similares se mantienen en estructuras más grandes (líquidos y sólidos) por medio de fuerzas cohesivas y adhesivas denominadas *fuerzas intermoleculares*. Se conocen aproximadamente veinte fuerzas de este tipo, la mayoría son insignificantes y se pueden ignorar en una primera aproximación. Las fuerzas dominantes son principalmente electrostáticas. La teoría divide las fuerzas intermoleculares en dos grupos principales. Los diferentes nombres tienen matices finos de significado, pero normalmente se usan de forma intercambiable: a) LW = Lifshitz-van der Waals ~ London ~ no polares ~ fuerzas dispersivas; y b) AB = (Lewis) ácido/base ~ fuerzas polares. Las fuerzas de dispersión están siempre presentes, pero las fuerzas ácido/base, que pueden estar presentes o no, contribuyen en su mayoría a la adhesión industrial.

La Figura 3 es un dibujo esquemático que muestra que las superficies metálicas limpias están sustancialmente cubiertas con grupos-OH libres. Estos grupos confieren un potencial para la adhesión basada en interacciones electrostáticas de ácido-base de Lewis.

Por tanto, existe una necesidad de resinas de revestimiento metálicas curables por UV que tengan tensiones superficiales y carácter electrostático compatible de forma apropiada con la energía superficial de los metales con el fin de permitir una humectación eficaz y adhesión sobre esas superficies metálicas.

Otros objetos y ventajas resultarán evidentes a partir de la siguiente divulgación.

Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención proporciona resinas de revestimiento que experimentan curado en condiciones normalizadas de curado por UV sin la adición de fotoiniciadores tradicionales.

De acuerdo con un aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina de Michael curable por UV, para un sustrato metálico, que comprende el producto de adición de Michael resinoso de un compuesto de β -carbonilo y un monómero metálico con funcionalidad de (met)acrilato multifuncional incorporado al oligómero de Michael.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina de Michael curable por UV, para un sustrato metálico, que comprende un producto de adición de Michael resinoso de un compuesto de β -dicarbonilo y un éster de poli(acrilato) con funcionalidad de Lewis y un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional exógeno al oligómero de Michael.

De acuerdo con un aspecto, el poli(acrilato) funcional de Lewis comprende un resto químico seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxilo, epoxi, amina, ácido, uretano, melanina, éter, éster y sus mezclas. De acuerdo con otro aspecto, los restos con funcionalidad de Lewis están presentes de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 restos por cada 100 unidades de peso molecular.

De acuerdo con un aspecto, el compuesto de β -dicarbonilo está seleccionado entre el grupo que consiste en β -ceto ésteres, β -dicetonas, β -ceto anilidas y sus mezclas. De acuerdo con otro aspecto, un compuesto de β -dicarbonilo preferido está seleccionado entre el grupo que consiste en acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de 2-(metilhexilo), acetoacetato de glicidilo, acetoacetanilida, 2,4-pentanodiona y sus mezclas.

De acuerdo con un aspecto, un éster de poli(acrilato) con funcionalidad de Lewis está seleccionado entre el grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de di-trimetilolpropano, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de isocianurato, epoxi diacrilatos de bisfenol A, poli(acrilatos) de epoxi novolaca, diacrilatos de uretano, poli(acrilatos) de poliéster, (met)acrilatos metálicos y sus mezclas.

De acuerdo con otro aspecto, la composición de resina de Michael curable por UV de la invención, comprende además al menos un monómero reactivo.

De acuerdo con otro aspecto, la composición de resina de Michael curable por UV de la invención, comprende además al menos un agente seleccionado entre el grupo que consiste en aditivos de flujo y de nivelación, agentes humectantes, agentes de eliminación de aire, fotoiniciadores, agentes de mateado, sílice coloidal, pigmentos, colorantes, promotores de adhesión y sus mezclas. Otro aspecto proporciona composiciones que comprenden las resinas de la invención mezcladas con agentes para impartir tenacidad, resistencia al raspado y resistencia al desgaste usual y color.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona un método de uso de la composición de revestimiento curable por UV de la invención, comprendiendo el método proporcionar un sustrato metálico, proporcionar la composición de revestimiento curable por UV de la invención, aplicar la composición al sustrato y curar dicho sustrato.

5 Un aspecto de la presente invención proporciona sustratos revestidos con una resina de Michael de la presente invención. Otro aspecto proporciona un dispositivo cargado con la composición de resina de la invención.

Breve descripción de los dibujos

10 La invención se comprenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada cuando se lea junto con el dibujo adjunto. Se enfatiza que, de acuerdo con una práctica común, las diferentes características del dibujo no están a escala. Por el contrario, las dimensiones de las diferentes características se expanden arbitrariamente o se reducen por motivos de claridad. Se incluyen las siguientes figuras en el dibujo:

15 La Figura 1 es una síntesis de resina de Michael esquemática a una relación funcional 2:1 (acrilato:acetoacetato);

20 La Figura 2 es un ejemplo comparativo que muestra triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) que ha reaccionado con un fotoiniciador, benzofenona, en presencia de un agente sinérgico, trietanolamina; y

La Figura 3 es un dibujo esquemático de una superficie metálica con grupos-OH libres.

25 No obstante, debe notarse que los dibujos adjuntos únicamente muestran realizaciones típicas de la presente invención y, por tanto, no se consideran limitantes de su alcance, sino que se pueden admitir otras realizaciones igualmente eficaces para la invención.

Descripción detallada de una realización preferida

30 Se hace referencia a las figuras para ilustrar realizaciones seleccionadas y modos preferidos de llevar a cabo la invención. Debe entenderse que la invención no se encuentra limitada de este modo a esos aspectos mostrados en las figuras.

35 El término monómero se define en la presente memoria como molécula o compuesto, que contiene normalmente carbono y de peso molecular relativamente bajo y estructura simple, que es capaz de la conversión en oligómeros, polímeros, resinas sintéticas, o elastómeros por medio de la combinación con otras moléculas similares y/o disimilares o compuestos. Por motivos de conveniencia lexicográfica, la presente divulgación usa "poliacrilato", "éster de poliacrilato" y "acrilato polifuncional" como términos equivalentes e intercambiables.

40 El término oligómero se define en la presente memoria como molécula polimérica de bajo peso molecular que consiste únicamente en unos pocos monómeros similares y/o disimilares a un bajo grado de polimerización.

45 El término resina se define en la presente memoria como un oligómero, que es capaz de la conversión en polímeros de alto peso molecular por medio de la combinación con otras moléculas o compuestos similares y/o disimilares. La Figura 1 muestra la síntesis de un oligómero de Michael modelo de la presente invención. Se puede comparar un "oligómero" de la presente invención con una "resina" de un revestimiento clásico. Por motivos de conveniencia lexicográfica, la presente divulgación usa "resina de Michael", "producto de adición de Michael" y "oligómero de Michael" como términos equivalentes e intercambiables.

50 El término (met)acrilato se refiere a un grupo de éster de acrilato y/o metacrilato.

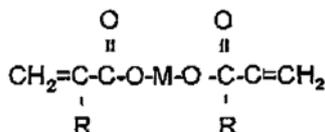
55 En un ejemplo comparativo (Figura 2), se combina triacrilato de trimetilol propano (TMPTA) con un fotoiniciador, benzofenona, y se añade trietanolamina como agente sinérgico en la cadena cinética para mejorar la eficacia de polimerización. La mezcla experimenta curado hasta una película altamente reticulada y frágil tras la exposición a radiación UV. La modificación de las propiedades del presente ejemplo requiere la adición de constituyentes de acrilato suplementarios. No obstante, incluso con estos constituyentes de acrilato añadidos, todavía se requieren niveles relativamente elevados de fotoiniciadores tradicionales para curar con radiación UV. Esto es representativo de la técnica actualmente puesta en práctica en principio. En todos los casos donde la fuente de energía para el curado es UV, se requiere un fotoiniciador.

60 Tal y como se aplica a las resinas curables por radiación y las composiciones de revestimiento, se pretende que el término "UV", generalmente, incluya varios tipos de radiación actínica usada para curar dichas resinas tales como un espectro UV/visible amplio, radiación ultravioleta (UV) y de haz de electrones (EB).

La Figura 1 muestra un oligómero de Michael modelo de la presente invención, mostrando la reacción de un aceptor de Michael multifuncional ($f = 3$), triacrilato de trimetilol propano (TMPTA), que reacciona en una relación molar de 2:1 con un donador de Michael de β -cetoéster, acetoacetato de etilo (EAA), en presencia de un catalizador de base, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). El oligómero de Michael de poli(acrilato cuatri-funcional ($f = 4$) resultante tiene una funcionalidad química dual. Es decir, tiene tanto una funcionalidad acrílica como un grupo cetona lábil que es capaz de disociarse para iniciar la polimerización por radicales libres del oligómero tras la exposición a radiación UV. Se pueden modificar las propiedades de película de un número de formas incluyendo el uso de materiales de acrilato suplementarios o adicionales, sustituyendo EAA por un número de compuestos de β -dicarbonilo diferentes, o simplemente variando la estequiometría de los reaccionantes como se muestra. De una variedad de formas, se pueden hacer películas más blandas y más flexibles que las de la Figura 1, con menos contracción y significativamente mejor adhesión a una variedad de sustratos metálicos. Los revestimientos basados en estas nuevas resinas de acrilato multifuncionales exhiben excelente adhesión y control de la contracción, flexibilidad, resistencia a disolventes, resistencia al rayado y al desgaste usual, color, resistencia a impactos y durabilidad a lo largo de una amplia gama de sustratos metálicos. Estos revestimientos se pueden curar por medios químicos, térmicamente, o por medio de la exposición a una radiación UV o de haz de electrones.

De manera apropiada el donador de Michael de β -dicarbonilo se escoge entre β -ceto ésteres, β -dicetonas, β -cetoamidas y β -cetoanilidas. De manera apropiada, el aceptor de Michael de acrilato multifuncional se escoge entre (met)acrilatos metálicos, diacrilatos, triacrilatos, tetraacrilatos y acrilatos de orden superior. La gama de donadores de β -dicarbonilo y aceptores de acrilato multifuncionales permite al diseñador de la composición la oportunidad de poner en práctica una amplia gama de selectividad en las propiedades del producto final.

(Met)acrilatos metálicos. Los monómeros metálicos con funcionalidad de (met)acrilato son las sales metálicas reactivas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, representados por medio de la estructura general I:



Donde R = H (acrilato) o CH₃ (metacrilato) y M es un metal tal como, pero sin limitarse a, Zn o Ca. Los monómeros metálicos con funcionalidad de (met)acrilato, cuando se incorporan al oligómero de Michael o se polarizan en el revestimiento final, proporcionan una mejora significativa en la adhesión a metales.

Diacrilatos preferidos incluyen, pero sin limitarse a: diacrilato de etilen glicol, diacrilato de propilen glicol, diacrilato de dietilen glicol, diacrilato de dipropilen glicol, diacrilato de trietilen glicol, diacrilato de tripropilen glicol, diacrilato de polietilen glicol, diacrilato de polipropilen glicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de éter de diglicidilo de bisfenol A, diacrilato de éter de diglicidilo de resorcinol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,5-pentanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de dicitlohexano dimetanol, diacrilato de neopentil glicol etoxilado, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol etoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol propoxilado, diacrilato de aril uretano, diacrilato de uretano alifático, diacrilato de poliéster y sus mezclas.

Triacrilatos preferidos incluyen, pero sin limitarse a: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de isocianurato, triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de tris-(2-hidroxietil)isocianurato, triacrilato de glicerol etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de pentaeritritol, triacrilatos de aril uretano, triacrilatos de uretano alifáticos, triacrilatos de melanina, triacrilatos de epoxi novolaca, epoxi triacrilato alifático, triacrilato de poliéster y sus mezclas.

Tetraacrilatos preferidos incluyen, pero sin limitarse a: tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado, tetraacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de dipentaeritritol propoxilado, tetraacrilatos de aril uretano, tetraacrilatos de uretano alifáticos, tetraacrilato de melanina, tetraacrilato de epoxi novolaca, tetraacrilato de poliéster y sus mezclas.

En una realización, el donador de Michael de β -dicarbonilo es una β -dicetona (por ejemplo, 2,4-pentanodiona). En una realización preferida, la presente invención se pone en práctica con un β -cetoéster (por ejemplo, acetoacetato de etilo). De manera apropiada, la presente invención también se pone en práctica con una β -cetoanilida (por ejemplo, acetoacetanilida) o una β -cetoamida (por ejemplo, acetoacetamida) o una mezcla de donadores de Michael de acuerdo con la calidad deseada de resina y el uso final. En realizaciones preferidas de la presente invención, el β -dicarbonilo tiene funcionalidad (N) donde N = 2. Los donadores de β -dicarbonilo de funcionalidad más elevada (es decir, N = 2, 4, 6...) son apropiados, pero se debe llevar a cabo un control más cuidadoso de la estequiometría de reacción para evitar la formación de gel no deseada en el sistema.

Los compuestos donadores de β -dicarbonilo apropiados que tienen funcionalidad = 2 incluyen, pero sin limitarse a: acetoacetato de etilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de laurilo, acetoacetato de n -butilo, acetoacetanilida, N -alquil acetoacetanilida, acetoacetamida, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de bencilo, 2,4-pentanodiona, 2,4-hexanodiona, 3,5-heptanodiona, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de glicidilo y acetoacetato de 2-metoxietilo.

Los compuestos donadores de β -dicarbonilo apropiados que tienen funcionalidad = 4 incluyen, pero sin limitarse a: diacetoacetato de 1,4-butanodiol, diacetoacetato de 1,6-hexanodiol, diacetoacetato de neopentil glicol, diacetoacetato de ciclohexano dimetanol y diacetoacetato de bisfenol A etoxilado.

Compuestos donadores de β -dicarbonilo apropiados que tienen funcionalidad = 6 incluyen, pero sin limitarse a: triacetoacetato de trimetilol propano, triacetoacetato de glicerol y triacetoacetatos de policaprolactona.

Un compuesto donador de β -dicarbonilo preferido, pero no limitante, que tiene funcionalidad = 8 es tetraacetato de pentaeritritol.

La reacción de adición de Michael está catalizada por una base fuerte. Una base preferida es diazabicycloundeceno (DBU), que es suficientemente fuerte y fácilmente soluble en las mezclas monoméricas. Otras amidinas cíclicas, por ejemplo diazabicyclononeno (DBN) y guanidinas, por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametil guanidina, también son apropiadas para catalizar esta reacción de adición. Las bases de alcóxido del Grupo I tales como *tert*-butóxido de potasio, con la condición de que tengan una solubilidad suficiente en el medio de reacción, son normalmente apropiadas para favorecer la reacción deseada. Los hidróxidos cuaternarios y los alcóxidos, tal como hidróxido de tetrabutil amonio o metóxido de benciltrimetil amonio, comprenden otra clase de catalizadores de base preferidos para favorecer la reacción de adición de Michael. Finalmente, se pueden generar bases de alcóxido organófilas fuertes *in situ* a partir de la reacción entre un anión de haluro (por ejemplo, un haluro cuaternario) y un resto de epóxido. Dichos catalizadores *in situ* se divulgan en la patente de EE.UU. 6.706.414, cedida a Ashland, Inc., el cesionario de la presente solicitud.

La reacción de Michael de un compuesto de β -dicarbonilo con funcionalidad de metacrilato, por ejemplo metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (AAEM), hasta un monómero de diacrilato da como resultado poliácridatos líquidos con grupos metacrilato colgantes reactivos, que se pueden reticular en una reacción de curado posterior. Debido a que el acrilato y el acetoacetato son mutuamente reactivos y el metacrilato es esencialmente inerte en las condiciones de la reacción de adición de Michael deseada, se puede obtener un oligómero no reticulado, líquido y altamente funcionalizado (un metacrilato por unidad de repetición) en una reacción de una etapa sin disolvente.

La presente invención confiere la ventaja de no requerir disolvente. No obstante, la elevada selectividad de la reacción de Michael permite el uso de monómeros tales como estireno y metacrilato de metilo como disolventes inertes para proporcionar sistemas de baja viscosidad que se incorporan fácilmente por medio de copolimerización a una variedad de resinas de laminado. Disolventes no reactivos, no limitantes, apropiados incluyen estireno, *t*-butil estireno, α -metil estireno, vinil tolueno, acetato de vinilo, acetato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, ésteres de metacrilato- C_{1-18} , dimetacrilatos y trimetacrilatos.

La presente invención proporciona una resina que tiene grupos acrilato insaturados colgantes residuales. La insaturación colgante residual significa que los grupos acrílicos polimerizables quedan retenidos por medio del control estricto de la estequiometría del reaccionante. Es decir, hay más grupos acrílicos que sitios reactivos en el donador de Michael. La naturaleza de esa reacción de adición deja grupos acrílicos colgantes (frente a los presentes como parte de la "cadena principal" de la estructura donde se encuentra unido en los lados) fuera del sitio de la adición de Michael. Esos grupos acrílicos están disponibles para la polimerización por radicales libres, además de las reacciones de reticulación de adición de Michael o "adición se pseudo Michael", por ejemplo, con aminas, o adiciones de tioleno con mercaptanos tras la exposición UV.

Una realización preferida de la composición de revestimiento curable por UV de la invención comprende una resina de Michael con funcionalidad de Lewis.

Con frecuencia existe un desajuste significativo en cuanto el coeficiente respectivo de expansión térmica (CTE) entre los sustratos metálicos y los adhesivos poliméricos o los revestimientos aplicados al metal. En muchos casos, especialmente cuando la aplicación está sometida a excursiones térmicas, los desajustes de CTE pueden tener como resultado un fallo de adhesión y/o el deslaminado del revestimiento. Se han usado cargas de sílice para modificar el CTE de los adhesivos basados en epoxi, reduciendo de este modo sustancialmente el fallo de adhesión. Una realización de la presente invención proporciona una composición de resina que incluye polvo de sílice. En una realización preferida, se incorporan 5-10 mm de polvo de sílice en la composición para moderar el desajuste de CTE.

La presente invención proporciona formulaciones libres de fotoiniciador de curado por UV específicamente adaptadas a sustratos metálicos. Un aspecto de la presente invención proporciona la incorporación de componentes reactivos (acrilatos multifuncionales convencionales) y no reactivos (por ejemplo, disolventes) en las formulaciones para mejorar las propiedades de los revestimientos sobre los sustratos metálicos. Estos aditivos incluyen una

variedad de monómeros acrílicos y oligómeros, aminas primarias, secundarias y terciarias, monómeros con funcionalidad de ácido y oligómeros, siliconas, ceras y elastómeros, entre otros.

5 Con frecuencia los sistemas formados por oligómeros y monómeros tradicionales tienen cuestiones de compatibilidad con algunos de los aditivos anteriores, reduciendo las opciones de formulación. No obstante, las formulaciones formadas a partir de las nuevas resinas oligoméricas foto-curables descritas en la presente memoria pueden incorporar una nueva variedad ilimitada de aditivos debido al control químico/arquitectónico posible durante su síntesis. De este modo, muchas más opciones están disponibles para el formulador que debe abordar los retos específicos (por ejemplo, adhesión, flexibilidad, color, etc.) para cada sustrato metálico particular.

10 Las formulaciones de revestimiento descritas en los siguientes ejemplos se pueden “reducir” con disolventes comunes, para aplicación a sustratos por medio de pulverización, o se pueden aplicar a un 100 % de sólidos por cualquier medio coherente con la forma y constitución del artículo de sustrato.

15 Resistencia al disolvente. La resistencia al disolvente es la capacidad de un revestimiento para resistir el ataque de disolventes o la deformidad de película. El frotamiento del revestimiento con un trapo saturado con un disolvente apropiado es una forma de evaluar cuando se logra un nivel específico de resistencia al disolvente. Se llevaron a cabo todos los ensayos de frotamiento usando etil metil cetona (MEK) y se empleó una técnica de doble frotamiento, un movimiento completo hacia adelante y un movimiento hacia atrás sobre la superficie revestida. Para normalizar los impulsos de ensayo, se fijó estopilla al extremo redondeado de un martillo redondo de 453 g (16 onzas). La técnica de frotamiento doble utiliza el peso del martillo al tiempo que el operador sujeta el martillo en la base del asidero. Se llevó a cabo este ensayo hasta que la acción de frotamiento doble corta la película o hasta que se evidencia un defecto de película apreciable. Se modifica el método a partir del procedimiento de ASTM D5402.

25 El ensayo de adhesión se llevó a cabo por medio del método de raya cruzada sobre sustratos metálicos usando un método modificado de ASTM D3359 por medio del Método B de Cinta de Ensayo, usando un Gardco Blade PA-2054 (cortador 1,5 mm, 11 pies). La Cinta de Ensayo usada fue Permacel # 99. El ensayo ASTM presenta valores desde 0B hasta 5B, siendo 0B un fallo total, y 5B caracterizando una adhesión excelente. El ensayo presenta valores de 0B a 5B; siendo 0B un fallo total y 5B comprende una adhesión excelente. El protocolo de ensayo empleó dos calidades de cinta: 1) “normalizada” y 2) 3M 600 (“agresiva”).

30 Se midió la dureza Sward por medio del protocolo de ASTM D2134.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos ilustran las propiedades de constitución, aplicación, curado y rendimiento de los revestimientos detallados en la presente divulgación. Todos los ejemplos, segregados por tipo de sustrato, se generaron por medio de un proceso similar.

40 El objetivo de este ejercicio comparativo fue sustituir resinas oligoméricas que comprendían el cuerpo de la formulación de revestimiento publicada por resinas de adición de Michael donde, de forma práctica, se cuantifica el grado de beneficio de reducción de fotoiniciador realizado por medio de esta sustitución y se verifica que las otras propiedades medidas permanecen intactas. Un segundo objetivo fue sustituir oligómeros de composición similar para crear formulaciones con viscosidad lo más próxima posible a las de las formulaciones de referencia. En algunos casos, la viscosidad de la formulación es significativamente más elevada, pero se consideró dentro de una ventana apta para trabajo desde el punto de vista de la aplicación al sustrato experimental.

45 Se sometieron a ensayo formulaciones tanto normalizadas como experimentales midiendo la dosis hasta un curado sin adhesión bien con 118 W/cm (300 W/pulgada) o 236 W/cm (600 W/pulgada). Bombilla de fusión “H” como se indicó en cada ejemplo. Se midieron todas las exposiciones con una “Light Bug” IL393 (International Light), que incluía longitudes de onda UVA y UV desde 250 hasta 400 nm. Se registra la dosis mínima para conseguir un curado “5” (sin adhesión/sin desgaste usual) en una escala cualitativa 1-5 en cada tabla de formulación. Se determinó la resistencia usual frotando firmemente la superficie del revestimiento recién curado con un hisopo de algodón. Posteriormente, se sometieron a ensayo los revestimientos en cuanto a adhesión, resistencia al disolvente, y brillo o dureza, cuando resultó aplicable.

50 Se llevaron a cabo las formulaciones de adición de Michael y normalizadas para metal con fotoiniciador, cuando se indicó. Se utilizaron benzofenona (2,5 phr) e Irgacure* 184 (5,0 phr) o fracciones de esta mezcla como se indica en la Tabla 1:

60

Tabla 1: Lotes de Fotoiniciador

| Lote de iniciador | Ingrediente (partes peso/peso) | |
|-------------------|--------------------------------|------|
| Normalizado | Benzofenona | 2,5 |
| | Irgacure 184 | 5,0 |
| 1/2 PI | Benzofenona | 1,25 |
| | Irgacure 184 | 2,5 |

5 La Tabla 2 describe los oligómeros empleados y recoge sus viscosidades y la dosis mínima para el curado sin adhesión/sin resistencia usual. Estos son oligómeros estrictamente y no revestimientos formulados, de por sí, aunque en algunos casos se puedan usar “como tal” sin aditivos de formulación.

Tabla 2: Sumario de Oligómeros Experimentales

| Resina # | Descripción de Resina | Viscosidad*, 25 °C (Pas)[Poisc] | Dosis Mínima (mJ/cm ²) hasta curado** |
|--|---|---------------------------------|---|
| 6796-126 | Oligómero de acrilato | 38,85 [388,5] (50 °C) | 500 |
| 6917-162 | Oligómero de epoxi acrilato | 0,84 [8,43] | 390 |
| 6917-144 | Oligómero de acrilato de uretano alifático | 13,32 [133,2] | 680 |
| 7037-102 | Oligómero de acrilato de poliéster | 1,80 [18,0] | 1070 |
| 7037-107 | Oligómero de epoxi acrilato modificado | 3,94 [3,94] | 285 |
| 6917-163 | Oligómero de epoxi acrilato modificado | 0,74 [7,41] | 340 |
| 6917-173 | Oligómero de acrilato | 61,60 [616] | 790 |
| 7008-058G | Oligómero de epoxi acrilato modificado | 2,69 [26,9] | 220 |
| 6675-093B | Oligómero de semi éster acrílico con funcionalidad de ácido | 6,51 [65,1] | N/A |
| * Medido en un viscosímetro de Brookfield CAP 2000 | | | |
| ** 118 W/cm (300 W/cm). Bombilla de fusión “H” | | | |

10 Se usó la resina 6917-163 para los tres componentes de resina de referencia como se muestra ya que es principalmente alifática y de base monomérica y contiene parte de resina de epoxi acrilato, cuya combinación es similar a las de las tres resinas oligoméricas que sustituye. Se usa resina 6675-93B como promotor de adhesión de forma que se usara para sustituir una de las resinas de promoción de adhesión del lote de referencia. Las viscosidades para las formulaciones experimentales son más elevadas que para el control pero se consideran aceptables.

15 Los sustratos de ensayo incluyeron acero no tratado, aluminio y paneles de acero de hojalata. Se aplicaron los revestimientos usando una barra inferior de extracción cero con espesores de revestimiento que variaron desde aproximadamente 10-16 micras.

20 **Ejemplo 1. Formulaciones de Revestimiento Curables por UV para Sustratos Metálicos:**

25 Se encontró la formulación de referencia (“Patrón Metálico”) en la publicación de Sartomer, “Chemical Resistant UV-Curable Coatings for Steel” y es representativa de forma precisa del estado actual de la técnica. La Tabla 3, siguiente, es un sumario de los detalles de formulación tanto para las composiciones de referencia como para las composiciones de la invención y sus respectivas respuestas de viscosidad y curado.

Tabla de Formulación 3

| Componente (todas las cantidades en phr) | “Patrón Metálico” | 163 | 93B/163 |
|--|-------------------|-----|---------|
| CN 704 (promotor de adhesión de poliéster acrilado) | 15 | 15 | --- |
| CN 132 (oligómero de diacrilato) | 30 | | |
| CN 104 (epoxi diacrilato) | 5 | | |
| SR 9003 (diacrilato de neopentil glicol propoxilado) | 35 | | |
| CD 9051 (promotor de adhesión trifuncional) | 7 | 7 | 7 |

| Componente (todas las cantidades en phr) | “Patrón Metálico” | 163 | 93B/163 |
|--|-------------------|------|---------|
| 6917-163 (oligómero de epoxi acrilato) | --- | 70 | 70 |
| 6675-93B (oligómero de semi éster acrílico con funcionalidad de ácido) | --- | --- | 15 |
| Tego Rad 2200 (agente de flujo/humectación) | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Viscosidad, mPas (cP) | 700 | 1900 | 1600 |
| Dosis hasta curado, mJ/cm ² (118 W/cm (300 W/pulgada) bombilla “H”) | | | |
| Dosis mínima hasta curado con PI normalizado | 285 | | |
| Dosis mínima hasta curado con ½ PI | 670 | 440 | 390 |
| Reducción de energía para curar a ½ fotoiniciador (vs. Patrón Metálico a ½ PI) | | 34 % | 42 % |

Las formulaciones de oligómero de Michael con ½ PI experimentaron curado a dosis más bajas que el control con ½ de carga de PI. La formulación experimental basada en 163 experimentó curado a ~ 440 mJ/cm² frente a – 670 mJ/cm² para el control, que comprende una disminución de un 34 % en la energía requerida para el curado. La adición de 6675-93B para sustituir el componente de promotor de adhesión principal en la formulación 163 rebajó de manera adicional la dosis de curado requerida para un curado sin adhesión hasta 390 mJ/cm², dando como resultado una disminución de un 42 % de la energía necesaria.

Todas las formulaciones de ensayo para acero que contenían diferentes oligómeros de adición de Michael, cuando se curaron sin adhesión, pasaron frotados dobles de MEK (> 200) y rayado con la uña. Los paneles curados tuvieron un brillo muy elevado. La dureza Sward fue mayor para los sistemas experimentales (9) que para el lote de referencia (8).

Tabla 4: Adhesión de los Sistemas de Ensayo a Acero No Tratado

| Formulación | Adhesión de la Cinta | | | |
|-------------------------|----------------------|-----|-------------|--------|
| | Directa | | Raya en X | |
| | Normalizada | 600 | Normalizada | 600 |
| Metal de Control | 5B | 5B | 4B, 5B | 1B,4B |
| Metal de Control – ½ PI | 5B | 5B | 5B, 4B | 1B, 1B |
| 163 – ½ PI | 5B | 5B | 4B, 4B | 1B, 0B |
| 93B/163 – ½ PI | 5B | 5B | 5B, 4B | 1B,0B |

En términos de adhesión sobre paneles de acero (Tabla 4), las formulaciones metálicas de control y de oligómero de Michael presentaron rendimientos iguales independientemente del nivel de fotoiniciador. La adhesión directa usando bien cinta Permacel 99 o bien cinta 3M 600 fue excelente para las formulaciones tanto metálicas de control como de Michael, mostrando todas ellas 5B. La adhesión de raya cruzada (evaluaciones por duplicado) para cinta Permacel 99 fue casi tan buena como la que exhibió un rendimiento 4B-5B. La adhesión de raya cruzada para la cinta 3M 600 más agresiva fue pobre para todas las formulaciones.

Ejemplo 2. Evaluación de la formulación de revestimiento curable por UV sobre paneles de aluminio

De nuevo el rendimiento a lo largo del intervalo de variables dependientes fue equivalente al del lote de referencia sobre aluminio. Todas las formulaciones de ensayo para aluminio que contenían diferentes oligómeros de adición de Michael, cuando se curaron sin adhesión, pasaron frotamientos dobles MEK (> 200) y rayado con la uña. Los paneles curados tenían un brillo muy elevado. La dureza de Sward fue mayor para los sistemas experimentales (9) que para el lote de referencia (8).

Tabla 5: Adhesión de los Sistemas de Ensayo a Aluminio No Tratado

| Formulación | Adhesión de la Cinta | | | |
|-------------------------|----------------------|-----|-------------|--------|
| | Directa | | Raya en X | |
| | Normalizada | 600 | Normalizada | 600 |
| Metal de Control | 5B | 5B | 4B, 3B | 1B,0B |
| Metal de Control – ½ PI | 5B | 5B | 4B, 3B | 2B, 0B |
| 163 – ½ PI | 5B | 5B | 4B, 4B | 1B, 1B |
| 93B/163 – ½ PI | 5B | 5B | 5B, 3B | 0B,0B |

Sobre los paneles de aluminio, las formulaciones metálicas de control y de oligómero de Michael tuvieron rendimientos iguales, de nuevo, independientemente del nivel de fotoiniciador. La adhesión directa de la cinta tanto

de Permaccel 99 como de 3M 600 fue excelente para todas las formulaciones. La adhesión de raya-cruzada fue excelente para la cinta de Permaccel 99 mientras que fue pobre para la cinta 3M 600.

Ejemplo 3. Evaluación de la formulación de revestimiento curable por UV sobre paneles de acero de hojalata

De nuevo, el rendimiento a lo largo del intervalo de variables dependientes sobre acero de hojalata fue equivalente al del sistema de referencia. Todas las formulaciones de ensayo para hojalata que contenían diferentes oligómeros de adición de Michael, cuando se curaron sin adhesión, pasaron frotamientos dobles MEK (> 200) y rayado con la uña. Los paneles curados tenían un brillo muy elevado. La dureza de Sward fue, de nuevo, mayor para los sistemas experimentales (9) que para el lote de referencia (8).

Tabla 6: Adhesión de los Sistemas de Ensayo a Acero de Hojalata

| Formulación | Adhesión de la Cinta | | | |
|-------------------------|----------------------|-----|-------------|--------|
| | Directa | | Raya en X | |
| | Normalizada | 600 | Normalizada | 600 |
| Metal de Control | 5B | 5B | 0B, 0B | 0B, 0B |
| Metal de Control – ½ PI | 5B | 5B | 0B, 0B | 0B, 0B |
| 163 – ½ PI | 5B | 5B | 0B, 0B | 0B, 0B |
| 93B/163 – ½ PI | 5B | 5B | 0B, 0B | 0B, 0B |

En el Ejemplo 3, el rendimiento de ensayo de adhesión de las dos formulaciones curadas de la invención, B y C, fue idéntico al del "patrón" comparativo (Tabla 6). De nuevo, no obstante, las formulaciones de la invención basadas en oligómeros 6917-163 (B) y 6675-093B (C) proporcionaron un curado sin adhesión a 440 y 390 mJ/cm², respectivamente, con ½ de carga de fotoiniciador del patrón comparativo. El patrón de referencia requirió una dosis de 670 mJ/cm² para conseguir un curado sin adhesión/sin desgaste usual. Esto representa una reducción de > un 35 % de la energía necesaria para curar las composiciones de la invención frente al lote de referencia.

La Tabla 3 explica la viscosidad dinámica para cada formulación oligomérica de la invención determinada con un viscosímetro de placa y cono CAP 2000. Se consideró la viscosidad aceptable siempre que la formulación pudiera aplicarse por medio de un equipo normalizado de "revestimiento por rodillos". El espesor de revestimiento varió de 6 a 10 micras.

Incorporación por referencia

Todas las publicaciones, patentes y publicaciones de solicitud de patente, y las publicaciones del método de ensayo ASTM citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por referencia en la presente memoria, y para algunas o todas las finalidades, como si cada publicación individual, patente, publicación de solicitud de patente y/o publicación de método de ensayo ASTM estuvieran indicadas específica e individualmente para ser incorporadas por referencia. En el caso de inconsistencias, prevalecerá la presente divulgación. Específicamente se incorporan los números de serie de solicitudes relacionadas (aún no cedidas; número de expediente del mandatario 20435-141, 20435-144, 20435-145, 20435-146, 20435-147, 20435-148, 20435-152, 20435/154 y 20435-156) en la presente memoria por referencia para algunas o todas las finalidades.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico que comprende el producto resinoso de adición de Michael de un compuesto de β -dicarbonilo y un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional.
- 10 2. Una composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico que comprende el producto resinoso de adición de Michael de un compuesto de β -dicarbonilo y un éster de poli(acrilato con funcionalidad de Lewis; y un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional.
- 15 3. La composición de resina de Michael curable por UV de acuerdo con la reivindicación 2, donde el éster de poli(acrilato con funcionalidad de Lewis comprende un resto químico seleccionado entre el grupo que consiste en hidroxilo, epoxi, amina, ácido, uretano, melamina, éter, éster y sus mezclas.
- 20 4. La composición de resina de Michael curable por UV de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, donde el éster de poli(acrilato con funcionalidad de Lewis está seleccionado entre el grupo que consiste en triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de di-trimetilolpropano, diacrilato de dipropileno glicol, diacrilato de hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, s-triazina acrílica trifuncional, epoxi diacrilatos de bisfenol A, epoxi poli(acrilatos de novolaca, diacrilatos de uretano, poli(acrilatos de poliéster, poli(acrilatos de poliéter y sus mezclas.
- 25 5. La composición de resina de Michael curable por UV de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dicho compuesto de β -dicarbonilo está seleccionado entre el grupo que consiste en β -ceto ésteres, β -dicetonas, β -ceto amidas, β -ceto anilidas y sus mezclas.
- 30 6. La composición de resina de Michael curable por UV de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicho compuesto de β -dicarbonilo está seleccionado entre el grupo que consiste en acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de 2-(metoxietilo), acetoacetato de glicidilo, acetoacetanilida, 2,4-pentanodiona y sus mezclas.
- 35 7. La composición de resina de Michael curable por UV de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicha composición además comprende al menos un agente seleccionado entre el grupo que consiste en aditivos de flujo y nivelación, agentes humectantes, agentes de eliminación de aire, fotoiniciadores, agentes de mateado, sílice coloidal, pigmentos, colorantes, promotores de adhesión y sus mezclas.
- 40 8. Un sustrato revestido con la composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un dispositivo cargado con la composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 10. Un método de uso de una composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico, que comprende:
 proporcionar una composición de resina que comprende el producto resinoso de adición de Michael de un compuesto de β -dicarbonilo y un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional;
 proporcionar un sustrato;
 aplicar dicha composición a dicho sustrato;
 y curar dicha composición.
- 50 11. Un método de uso de una composición de resina de Michael curable por UV para un sustrato metálico, que comprende:
 proporcionar una composición de resina que comprende el producto resinoso de adición de Michael de un compuesto de β -dicarbonilo y un éster de poli(acrilato con funcionalidad de Lewis; y un monómero metálico funcional de (met)acrilato multifuncional
 proporcionar un sustrato;
 aplicar dicha composición a dicho sustrato;
 y curar dicha composición.
- 55 12. El método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, donde dicha composición comprende al menos un agente seleccionado entre el grupo que consiste en monómeros diluyentes reactivos, monómeros de promoción de adhesión, aditivos de flujo y de nivelación, agentes humectantes, agentes de eliminación de aire, fotoiniciadores, agentes de mateado, sílice coloidal, pigmentos, colorantes, promotores de adhesión y sus mezclas.
- 60 13. El método de acuerdo con la reivindicación 9, 10 u 11, donde aplicar dicha composición comprende un método seleccionado entre el grupo que consiste en revestimiento por rodillos, pulverización, cepillado y revestimiento por inmersión.
- 65

Figura 1

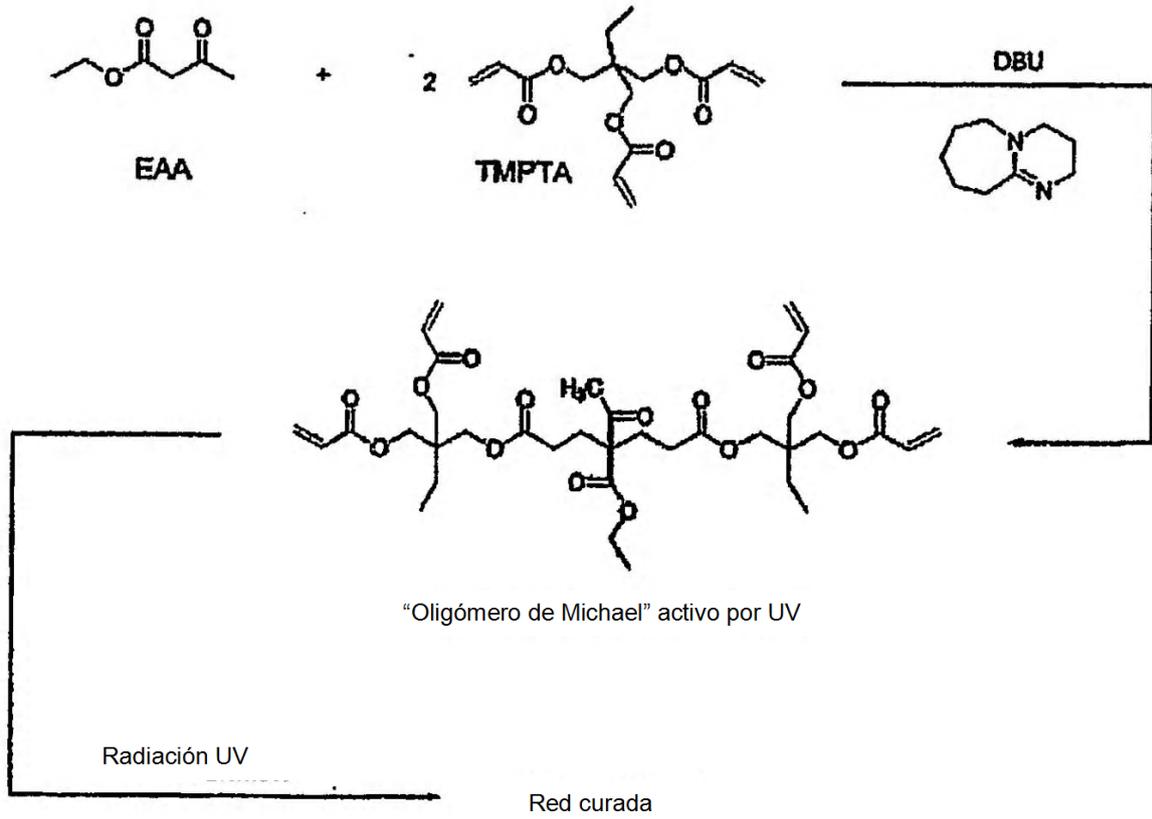


Figura 2

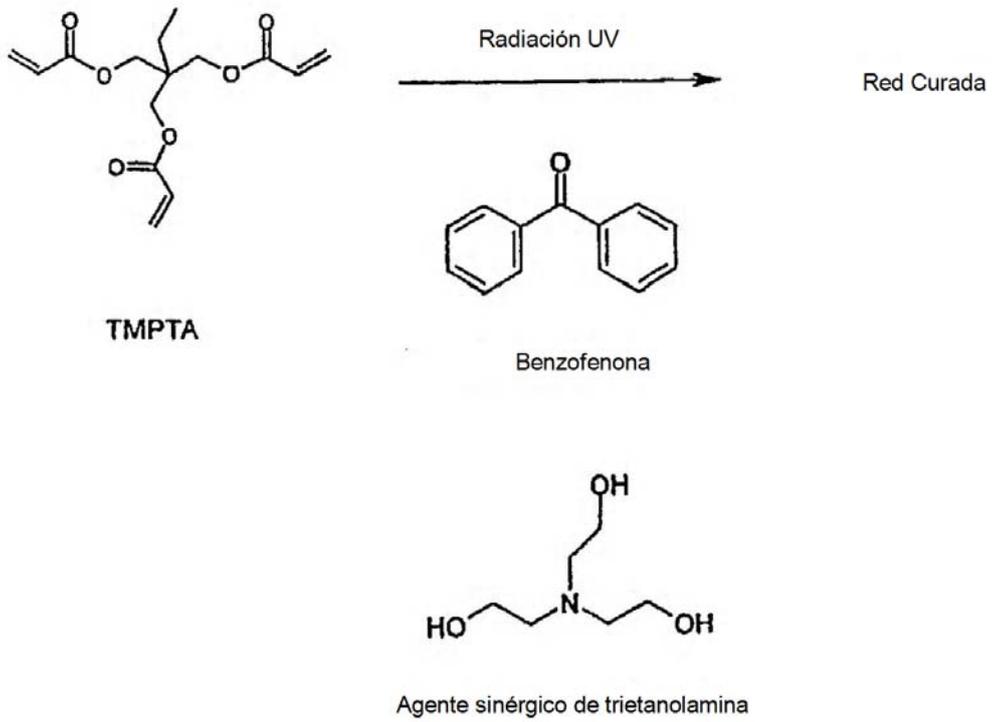


Figura 3

