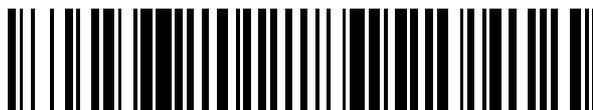


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 090**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 11715678 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2556108**

54 Título: **Composición reticulable, que puede reticularse con un catalizador de base latente**

30 Prioridad:

07.04.2010 EP 10159253

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

30.09.2014

73 Titular/es:

NUPLEX RESINS B.V. (100.0%)

Synthesebaan 1

4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;

SCHUTYSER, JAN ANDRE JOZEF;

DOLPHIJN, PAULUS JOZEF;

BUSER, ANTONIUS JOHANNES WILHELMUS;

ELFRINK, PETRUS JOHANNES MARIA DAVID;

GESSNER, MICHAEL ANTHONY y

SHALATI, MOHAMAD DEEB

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 500 090 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

Composición reticulable, que puede reticularse con un catalizador de base latente

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un componente reticulable y un catalizador de reticulación de base latente, composición reticulable que tiene un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación). La invención se refiere en particular a una composición reticulable mediante reacción de adición de Michael auténtica (RMA) en la que un componente con al menos 2 grupos insaturados activados y un componente con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados reaccionan y se reticulan entre sí en presencia de un catalizador de base fuerte. La invención se refiere además a una composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según la invención, a una composición de catalizador novedosa y al uso de dicha composición de catalizador según la invención como catalizador de reticulación de base latente en composiciones de recubrimiento, preferiblemente en composiciones reticulables mediante RMA.

15 La composición reticulable es un sistema 2-K, lo que implica que el catalizador de reticulación se añade a, y se mezcla con, los componentes reticulables poco antes de su uso. Desde el momento del mezclado, la composición de reticulación es potencialmente reactiva y puede comenzar a reticularse. Tales composiciones de reticulación sólo pueden usarse relativamente poco tiempo antes de que el grado de acumulación de la viscosidad sea tal que la composición ya no pueda usarse bien. Este tiempo de uso eficaz se denomina vida útil. Se usa un catalizador de reticulación latente para aumentar esta vida útil, al tiempo que se permite un secado rápido. Un catalizador latente sólo se vuelve activo predominantemente cuando se aplica la composición, por ejemplo como recubrimiento. Se prefieren o se requieren por ley sistemas con alto contenido en sólidos para reducir la carga ambiental y/o la exposición del pintor a vapores de disolventes perjudiciales.

25 Un reto principal en el desarrollo de sistemas de recubrimiento, especialmente aquellos que se curan a temperaturas de bajas a moderadas, es lograr un buen equilibrio entre, por un lado, una reticulación rápida durante la aplicación (también denominada "curado" o "secado") y, por otro lado, mantener vidas útiles largas, es decir la capacidad de trabajar con la pintura sin problemas durante una cantidad de tiempo razonable tras la preparación, al menos una hora, pero preferiblemente mucho más. Para sistemas con alto contenido en sólidos que contienen menos disolvente que evaporar tras la aplicación, este reto es significativamente mayor que para sistemas con contenidos en sólidos bajos o medios que contienen más disolvente volátil. Los recubrimientos para aplicaciones en recubrimientos decorativos, de acabado de vehículos, de metales, de plásticos, marinos o protectores, por ejemplo, requieren varias horas de vida útil que permitan al aplicador poner la composición de pintura sobre un sustrato de una manera bien controlada. Los requisitos de viscosidad y bajo contenido en disolvente para sistemas con alto contenido en sólidos obligan al diseñador de resina a seleccionar resinas de peso molecular inferior y/o temperaturas de transición vítrea inferiores que requerirán más reacción con un reticulador para aumentar la Tg de la red hasta niveles correspondientes a una película seca, en el caso de pinturas con alto contenido en sólidos. La cantidad menor de disolvente usada creará menos efectos de "secado físico" de la película (endurecimiento físico/plastificación reducida debido a la pérdida de disolvente) que en pinturas que usan más disolventes volátiles, y además, el aumento de la velocidad de reacción para pasar de pintura a recubrimiento aplicado es menor, debido a que el aumento de la concentración de los grupos reactivos mediante la pérdida de disolvente contribuye menos. Todos estos fenómenos se suman al problema de que para sistemas con alto contenido en sólidos, es muy difícil lograr una combinación de secado rápido y larga vida útil, y mucho más que en el caso de sistemas con un contenido en sólidos medio o bajo.

45 El problema descrito anteriormente lo trató Noomen en Progress in Organic Coatings 32 (1997) 137-14, que describe el uso de adición de Michael catalizada mediante base latente como reacción de reticulación para composiciones de recubrimiento de polímero con alto contenido en sólidos con bajo contenido en COV. Noomen describe varios ejemplos de catalizadores de reticulación con la basicidad requerida, por ejemplo los tipos de amidina (tal como tetra-metil-guanidina), 1,5-diazabicyclo(4,3,0)non-5-eno (DBN), 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-eno (DBN), fluoruro de tetra-butilamonio o catalizador formado *in situ* a partir de una amina terciaria (como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano: DABCO) con resina epoxídica. Aunque tales catalizadores de la técnica anterior pueden mostrar un comportamiento de curado bastante aceptable en las películas de RMA, las cortas vidas útiles son demasiado limitadas como para conseguir tiempos de aplicación aceptables para aplicación a rodillo, aplicación a brocha y pulverización de los recubrimientos, o la velocidad de secado a temperaturas de curado inferiores es demasiado lenta.

60 Noomen describe además que, aunque las propiedades de película (tales como durabilidad cuando se usan poliésteres de malonato) parecían prometedoras, todavía había graves limitaciones con esta composición de recubrimiento, en particular en el campo de los recubrimientos con alto contenido en sólidos, porque el curado en condiciones de secado ambiental y forzado reveló inhibición, atribuida de manera especulativa a la interacción del dióxido de carbono del aire con la base fuerte dando como resultado una superficie de recubrimiento adherente o inhibición mediante la interacción con los grupos ácidos del sustrato dando como resultado un grado de curado bajo o una adhesión minoritaria. Esto se superó aumentando la cantidad de catalizador, pero esto dio como resultado una vida útil demasiado corta, inaceptable, especialmente cuando se usaron formulaciones con alto contenido en sólidos y en aplicaciones a baja temperatura tales como barnices para reparación de coches, recubrimientos de acabado pigmentados marinos, protectores y de aviación, recubrimientos de madera, etc. Otro problema era con frecuencia el

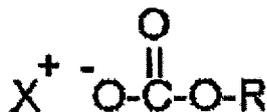
amarilleamiento del recubrimiento inducido especialmente en condiciones de horneado.

El documento EP0448154 (también de Noomen) describe usar determinados ácidos carboxílicos como agente de bloqueo para un catalizador básico fuerte. Aunque puede lograrse una vida útil más larga, el catalizador básico con ácidos carboxílicos tal como se describe en el documento EP448514 proporciona un comportamiento de secado al polvo y al tacto insuficiente y un bajo secado en profundidad especialmente en condiciones ambientales. El catalizador de la técnica anterior no proporciona vidas útiles factibles cuando deben evitarse problemas de inhibición y no proporciona recubrimientos rápidos listos para manipular, en particular para recubrimientos con alto contenido en sólidos. Además, el desbloqueo del catalizador bloqueado, por ejemplo, con ácidos carboxílicos, sólo fue aplicable a altas temperaturas.

Por tanto todavía existe una necesidad de composiciones reticulables que tengan un alto contenido en sólidos que comprendan componentes reticulables, preferiblemente polímeros reticulables mediante RMA, y un catalizador de reticulación de base latente que proporcione un buen equilibrio de vida útil/secado, en particular una vida útil factible y un buen comportamiento de secado también a temperaturas inferiores en composiciones de recubrimiento.

También se desean composiciones reticulables que comprendan un catalizador que pueda curarse de manera sencilla en condiciones ambientales, al contrario que, por ejemplo, composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolatentes, conocidos a partir de T. Jung *et al* Farbe und Lacke, oct. de 2003. Tales catalizadores de amina fotolatentes que no generan una base fuerte con radiación UV, no son adecuados para recubrir sustratos irregulares más complejos en los que la luz visible o UV no puede alcanzar partes de las superficies.

Según la invención se proporciona una composición de recubrimiento de polímero reticulable que comprende al menos un componente reticulable, que puede reticularse con un catalizador de base y un catalizador de reticulación de base latente, composición reticulable que tiene un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación) y en la que el catalizador de base latente es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



Fórmula 1

en la que X⁺ representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo y en la que el catalizador de base latente, al secarse, la sal de carbonato se descompone liberando dióxido de carbono para producir una base fuerte que cataliza la reticulación del al menos un componente reticulable. El grupo R puede estar sustituido o no sustituido, pero si está sustituido entonces no debe comprender sustituyentes que interfieran sustancialmente con la reacción de reticulación tal como conoce y el experto en la técnica puede establecerlo fácilmente. En particular, sustituyentes ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos, preferiblemente sólo están presentes en cantidades insustanciales y lo más preferiblemente no están incluidos. Esto se aplica de manera similar a sustituyentes en el componente reticulable y al catión X.

El catalizador C es un catalizador de base latente porque, al secarse, la sal de carbonato se descompone liberando dióxido de carbono para producir una base fuerte; o bien un hidróxido o un alcoxilo, o bien una base de aralquilo. En un recipiente, en particular en un recipiente cerrado, la descomposición sólo tiene lugar lentamente, porque el CO₂ no puede escapar para desplazar los equilibrios de reacción para completarse, dando como resultado una buena (larga) vida útil, mientras que durante el secado de la composición reticulable cuando se aplica como capa de recubrimiento, la base se regenera rápidamente dando como resultado una buena velocidad de curado al escaparse el CO₂ de la alta área superficial creada. Se encontró que la composición reticulable tiene, incluso a un contenido en sólidos muy alto, una larga vida útil factible y un comportamiento de acumulación de dureza y de secado deseablemente rápido en la mayoría de, si no todas, las condiciones de curado. Pueden usarse cantidades superiores de catalizadores sin afectar significativamente a la vida útil y por tanto la composición reticulable puede usarse en aplicaciones en recipiente del recubrimiento mediante aplicación a brocha o aplicación a rodillo o pulverización. Una ventaja adicional es la ausencia de cualquier amarilleamiento incluso en condiciones de horneado a alta temperatura.

Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones reticulables que comprenden sales de carbonato sustituido como catalizadores de reticulación latentes dan muy buenos resultados en proporcionar un buen equilibrio de larga vida útil en tales composiciones de recubrimiento de polímero con alto contenido en sólidos al tiempo que a la vez tienen altas velocidades de curado durante el secado. Se obtuvieron buenos resultados en composiciones reticulables que tienen un contenido en sólidos muy alto, preferiblemente de al menos el 60, 65 o incluso más del 70 o más del 75% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación). Se observa que el contenido en sólidos se refiere a la composición de reticulación sin incluir pigmentos o cargas

particuladas que pueden añadirse en una fase posterior, por ejemplo, cuando se prepara una composición de recubrimiento.

5 El documento GB 2 405 149 se refiere a un procedimiento para preparar una composición reticulable en el que el componente reticulable es una base de elastómero de organosiloxano curable que comprende carga de sílice de refuerzo, en el que se usan sales de amonio, opcionalmente sales de sal de carbonato de amonio que comprenden NH_4^+ ácido, para tratar la carga con el fin de reducir o prevenir el endurecimiento por crepado. El catalizador de reticulación para reticular el elastómero de organosiloxano es un catalizador de organoperóxido.

10 El documento WO 99/14278 describe una composición de reticulación a base de agua que comprende como componentes reticulables un polímero que comprende grupos funcionales acetoacetato y una polialquilenimina y un tensioactivo aniónico para la estabilización frente a la gelificación. La composición experimenta reticulación con formación de película y secado mediante reacción de los grupos acetoacetato y los grupos enamina en dichos polímeros. Opcionalmente, puede usarse un agente de reticulación tal como metacrilato de alilo. El pH puede ajustarse mediante adición de un tampón ácido, por ejemplo, sales de amonio tales como bicarbonato de amonio en las que el catión amonio (NH_4^+) es ácido.

20 El documento WO 2008/070022 describe un método para preparar una espuma de poliolefina reticulada que comprende injertar un silano de vinilo en la poliolefina para preparar la poliolefina reticulable mediante hidrólisis y condensación y mezclar esto con un agente de expansión para crear gas para formar la espuma. El agente de expansión puede ser un bicarbonato de sodio o de amonio (que comprende catión amonio (NH_4^+) que es ácido) en combinación con un ácido orgánico para generar el gas dióxido de carbono (párrafo [109]). La reacción de reticulación puede catalizarse usando un catalizador de organoestaño y un antioxidante.

25 El documento US 2005/0143575 se refiere a un procedimiento para la apertura de anillos de uretidiona o el cierre de compuestos de isocianato para dar anillos de uretidiona, y particularmente a la (ciclo)condensación de compuestos de isocianato usando catalizadores de ciclotrimerización del tipo aniónico. Pueden usarse carbonatos como catalizadores de ciclotrimerización entre varios otros catalizadores de ciclocondensación para la ciclocondensación de isocianato. El documento no se refiere a una composición reticulable en la que puedan reticularse componentes latentes mediante catalizador de base latente que comprende un catión no ácido y un carbonato sustituido según la reivindicación.

35 El documento WO 99/14279 describe composiciones de polímero a base de agua con baja formación de espuma, estables, que se estabilizan frente a la gelificación tras la adición de una polialquilenimina, preferiblemente mediante adición tras la polimerización de tensioactivos aniónicos, y menciona el uso de bicarbonatos de amonio que comprenden catión amonio ácido como tampón para ajustar el pH del polímero de enamina a base de agua.

40 En una realización particularmente preferida la composición reticulable comprende componentes reticulables que comprenden componentes reactivos A y B, que comprenden cada uno al menos 2 grupos reactivos en la que los al menos 2 grupos reactivos del componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos del componente B son grupos insaturados activados (C=C), para lograr la reticulación mediante reacción de adición de Michael auténtica (RMA) tras el desbloqueo del catalizador de base latente C mediante evaporación de dióxido de carbono. Los componentes son moléculas y los grupos funcionales son los protones ácidos C-H y los grupos C=C insaturados en dicha molécula. La funcionalidad reactiva de un componente se define como el número promedio de grupos funcionales por molécula de ese componente. En un sistema en el que los componentes A y B son moléculas separadas, al menos uno de los componentes A o B comprende en promedio más de 2 grupos funcionales reactivos para lograr una red reticulada. Esto no se aplica si los componentes A y B están combinados en una molécula.

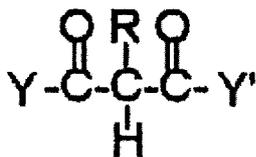
50 De la manera más conveniente, los uno o más componentes reactivos A y B y el catalizador C están presentes en la composición reticulable como moléculas separadas. Preferiblemente, los componentes reactivos A y/o B están separados y cada uno está independientemente en forma de polímeros, oligómeros, dímeros o monómeros que comprenden al menos 2 grupos reactivos. Por ejemplo, el componente A puede ser un malonato, lo que significa que el componente A comprende uno o más grupos malonato, por ejemplo en un polímero. Para aplicaciones de recubrimiento, al menos uno de los componentes A o B es preferiblemente oligómero o polímero.

60 Los componentes reactivos A y B también pueden estar combinados en una molécula de tipo A-B. En esta realización de la composición reticulable los grupos reactivos tanto C-H como C=C están presentes en una molécula A-B. Se considera que el catalizador C también puede combinarse en una molécula con el componente A y/o B, preferiblemente como una combinación de AC o BC. Sin embargo, lo más preferiblemente el catalizador C es un componente separado ya que se prefiere mezclar el catalizador justo antes de su uso con una composición que comprende componente A y B.

Componente A: Componentes que contienen grupo metileno o metino activado (CH)

65 Los componentes A adecuados comprenden preferiblemente un derivado C-H activado que tiene una estructura

según la fórmula 2:



Fórmula 2

5

en la que R es hidrógeno o un alquilo o arilo e Y e Y' son grupos sustituyentes idénticos o diferentes, preferiblemente alquilo, aralquilo o arilo (R*), o alcoxilo (-OR*) o en la que en la fórmula 2 -C(=O)-Y y/o -C(=O)-Y' se sustituye por CN o arilo, preferiblemente no más de un fenilo. Y o Y' pueden ser amida, pero preferiblemente no ambos. Lo más preferido es que A comprenda malonato (Y e Y' son -OR*) o acetoacetato (Y es -OR* e Y' es -R*), preferiblemente un polímero que contiene malonato, preferiblemente un poliéster, poliuretano, compuesto acrílico o policarbonato. También son posibles mezclas o híbridos de estos tipos de polímeros.

10

En una realización muy preferida de la composición reticulable, el componente A es un compuesto que contiene malonato. Se prefiere que en la composición reticulable la mayoría de los grupos C-H activados sean de malonato, es decir más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70%, lo más preferiblemente más del 80% de todos los grupos C-H activados en la composición reticulable son de malonato. En otra realización, la composición de reticulación comprende un componente A, por ejemplo un polímero, en el que más del 50%, preferiblemente más del 70%, más preferiblemente más del 80% y lo más preferiblemente más del 90% de los grupos C-H activados son de malonato y un componente separado, por ejemplo otro polímero, oligómero o monómero, que comprende grupos C-H activados que no son de malonato.

15

20

Las ventajas de la invención se ponen particularmente de manifiesto en composiciones críticamente difíciles que no sólo comprenden un alto contenido en sólidos sino que también están dirigidas a una alta densidad de reticulación, con concentraciones y funcionalidades relativamente altas de grupos funcionales, por ejemplo en el caso en el que el componente A es un compuesto, en particular un oligómero o polímero, que comprende un promedio de 2 a 20, de 2 a 30, preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente de 4 - 10 C-H activos por cadena de polímero. Los grupos R o R* sustituyentes pueden estar sustituidos o no sustituidos, pero tal como se describió anteriormente, si están sustituidos entonces evidentemente no deben comprender sustituyentes que interfieran sustancialmente con la reacción de reticulación.

25

30

En el documento US4871822 se dan a conocer de manera general ejemplos de componentes adecuados que contienen grupos metino o metileno activados (véase especialmente la columna 4, líneas 15-28), componentes que contienen un grupo metileno y/o metileno monosustituido en la posición alfa frente a dos grupos activantes tales como, por ejemplo, grupos carbonilo, ciano, sulfóxido y/o nitro. Se prefieren componentes que contienen un grupo metileno en la posición alfa frente a dos grupos carbonilo, tales como componentes que contienen grupo malonato y/o acetoacetato, siendo los malonatos los más preferidos.

35

Ejemplos adecuados de componentes que contienen grupo malonato que pueden mencionarse son ésteres de ácido malónico tal como se da a conocer en el documento US2759913 (columna 8, líneas 51-52), y componentes oligoméricos y poliméricos que contienen grupo malonato tal como se da a conocer en el documento US4602061 (columna 1, línea 10 a columna 2, línea 13). Se prefieren los componentes oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupo malonato tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, resinas epoxídicas, poliamidas y resinas de polivinilo que contienen grupos malonato en la cadena principal, colgantes o ambos.

40

Los poliésteres que contienen grupo malonato pueden obtenerse preferiblemente mediante la transesterificación de un diéster metílico o etílico de ácido malónico, con alcoholes multifuncionales que pueden ser de naturaleza polimérica u oligomérica. Pueden obtenerse poliuretanos que contienen grupo malonato haciendo reaccionar un poliisocianato con un éster que contiene grupo hidroxilo de un poliol y ácido malónico, o por ejemplo mediante transesterificación de un poliuretano con funcionalidad hidroxilo con un malonato de dialquilo. Pueden obtenerse ésteres epoxídicos que contienen grupo malonato mediante esterificación de una resina epoxídica con ácido malónico o un monoéster malónico, o poliéster de malonato con funcionalidad ácida, o mediante transesterificación con un malonato de dialquilo, opcionalmente con otros ácidos carboxílicos y derivados de los mismos. Pueden obtenerse poliamidas, o poliamida-ésteres, que contienen grupo malonato de la misma manera que los poliésteres, en los que al menos una parte del componente hidroxilo se sustituye por una amina primaria y/o secundaria, mono y/o polifuncional. Las poliamidas que contienen grupo malonato con funcionalidad malonamida se prefieren menos. Otros polímeros que contienen grupo malonato pueden obtenerse mediante transesterificación de un exceso de un malonato de dialquilo con polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo. De esta manera, puede formarse un polímero con cadenas laterales que contienen grupo malonato. Cualquier exceso de malonato de dialquilo puede eliminarse a presión reducida o, opcionalmente, usarse como disolvente reactivo.

45

50

55

60

Componentes que contienen grupo malonato especialmente preferidos para su uso con la presente invención son los ésteres, éteres, uretanos y ésteres epoxídicos oligoméricos o poliméricos que contienen grupo malonato que contienen 1-50, más preferiblemente 2-10, grupos malonato por molécula. En la práctica, se prefieren poliésteres y poliuretanos. También se prefiere que tales componentes que contienen grupo malonato tengan un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 5000, más preferiblemente de 250-2500, y un índice de acidez de aproximadamente 2 o menos. También pueden usarse monomalonatos ya que tienen 2 C-H reactivos por molécula. Además, pueden usarse malonatos monoméricos como diluyentes reactivos.

Componentes que contienen grupo acetoacetato adecuados son ésteres acetoacéticos tal como se da a conocer en el documento US2759913 (columna 8, líneas 53-54), componentes de diacetoacetato tal como se da a conocer en el documento US4217396 (columna 2, línea 65 a columna 3, línea 27), y componentes oligoméricos y poliméricos que contienen grupo acetoacetato tal como se da a conocer en el documento US4408018 (columna 1, línea 51 a columna 2, línea 6). Se prefieren los componentes oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupo acetoacetato.

Pueden obtenerse componentes oligoméricos y poliméricos que contienen grupo acetoacetato adecuados, por ejemplo, a partir de polialcoholes y/o oligómeros y polímeros de poliéter, poliéster, poliacrilato, vinilo y epoxídicos funcionales con hidroxilo mediante reacción con diceteno o transesterificación con un acetoacetato de alquilo. Tales componentes también pueden obtenerse mediante copolimerización de un monómero (met)acrílico con funcionalidad acetoacetato con otros monómeros con funcionalidades vinilo y/o acrílica.

De los componentes que contienen grupo acetoacetato para su uso con la presente invención se prefieren especialmente los oligómeros y polímeros que contienen grupo acetoacetato que contienen al menos 1, preferiblemente 2-10, grupos acetoacetato. También se prefiere especialmente que tales componentes que contienen grupo acetoacetato deben tener un Mn en el intervalo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 5000, y un índice de acidez de aproximadamente 2 o menos.

También son adecuados componentes que contienen grupos tanto malonato como acetoacetato en la misma molécula. Adicionalmente, son adecuadas mezclas físicas de componentes que contienen grupos malonato y acetoacetato. Además, pueden usarse acetoacetatos de alquilo como diluyentes reactivos.

De nuevo tal como se muestra a modo de ejemplo por las referencias anteriormente incorporadas, estos y otros componentes que contienen grupo malonato y/o acetoacetato que pueden usarse en la composición, y sus métodos de producción, los conocen generalmente los expertos en la técnica, y no se necesita más explicación en el presente documento.

Componente B: Componentes que contienen grupo insaturado activado

Los componentes B adecuados pueden ser generalmente componentes etilénicamente insaturados en los que el doble enlace carbono-carbono está activado por un grupo electroceptor, por ejemplo un grupo carbonilo en la posición alfa. Se dan a conocer ejemplos representativos de tales componentes en el documento US2759913 (columna 6, línea 35 a columna 7, línea 45), documento DE-PS-835809 (columna 3, líneas 16-41), documento US4871822 (columna 2, línea 14 a columna 4, línea 14), documento US4602061 (columna 3, línea 14 a columna 4, línea 14), documento US4408018 (columna 2, líneas 19-68) y documento US4217396 (columna 1, línea 60 a columna 2, línea 64). Se prefieren acrilatos, fumaratos y maleatos. Lo más preferiblemente, el componente B es un componente con funcionalidad acrilóilo insaturado.

Un primer grupo preferido de componentes B adecuados son los ésteres acrílicos de componentes que contienen 2-6 grupos hidroxilo y 1-20 átomos de carbono. Estos ésteres pueden contener opcionalmente grupos hidroxilo. Los ejemplos especialmente preferidos incluyen diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilolpropano. Aparte de los ésteres de acrilóilo, una clase de componentes B adecuados son las acrilamidas.

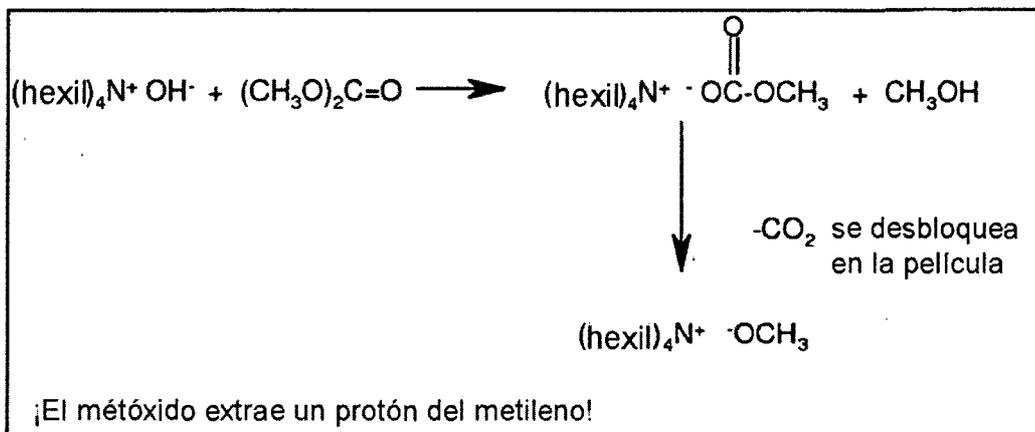
Como segundo ejemplo preferido pueden mencionarse los poliésteres basados en ácido maleico, fumárico y/o itacónico (y anhídrido maleico e itacónico), y componentes de hidroxilo di o polivalentes, incluyendo opcionalmente un componente de hidroxilo y/o carboxilo monovalente.

Como tercer ejemplo preferido pueden mencionarse resinas tales como poliésteres, poliuretanos, poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos insaturados activados colgantes. Estos incluyen, por ejemplo, acrilatos de uretano obtenidos mediante reacción de un poliisocianato con un éster acrílico que contiene grupo hidroxilo, por ejemplo, un éster hidroxialquílico de ácido acrílico o un componente preparado mediante esterificación de un componente de polihidroxilo con una cantidad inferior a la estequiométrica de ácido acrílico; poliéter-acrilatos obtenidos mediante esterificación de un poliéter que contiene grupo hidroxilo con ácido acrílico; acrilatos polifuncionales obtenidos mediante reacción de un acrilato de hidroxialquilo con un poli(ácido carboxílico) y/o una resina de poliamina; poliacrilatos obtenidos mediante reacción de ácido acrílico con una resina epoxídica; y poli(maleatos de alquilo) obtenidos mediante reacción de un éster de maleato de monoalquilo con una resina

Los componentes de compuesto de amonio cuaternario, tales como carbonato de didecildimetilamonio y cloruro de didecildimetilamonio, se conocen bien y se usan por su actividad antimicrobiana y de conservación de la madera. La preparación de los carbonatos de amonio cuaternario se conoce bien en la técnica. Los documentos US 6989459 y 452635100 describen un procedimiento para un método de preparación *in situ* de sales de carbonato de metilo y amonio cuaternario y sales de carbonato de alquilo y amonio cuaternario con un alto rendimiento a partir de aminas terciarias, metanol, y al menos uno de un carbonato cíclico, un poliéster alifático y un éster, y su posterior conversión a bicarbonatos de amonio cuaternario, carbonatos de amonio cuaternario o ambos en una reacción en un solo recipiente.

La cuaternización de trialkilamina con carbonato de dialquilo o carbonato cíclico conduce a una alta temperatura en condiciones autógenas para dar componentes de fórmula 1. También pueden cuaternizarse polímeros que contienen grupos amina terciaria, por ejemplo, con carbonato de dimetilo para dar una sal de carbonato de metilo y amonio polimérico cuaternizado. Usando metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAM) como único monómero o como comonómero en poliacrilatos ofrece un medio para obtener polímeros que contienen aminas terciarias adecuadas para su cuaternización con carbonato de dimetilo. Muchos otros son posibles, tales como resinas que contienen grupos epoxi modificadas con aminas secundarias o productos que contienen isocianato tratados, por ejemplo, con 2-dimetilaminoetanol. En el presente documento se incorporan como referencia los procedimientos de la técnica anterior descritos y un procedimiento novedoso.

Una manera preferida de sintetizar el catalizador es mediante reacción del hidróxido de amonio cuaternario con carbonato de dialquilo para formar un catalizador según la fórmula 1 ó 3 o carbonato cíclico según la fórmula 4. Esto se realiza a temperatura ambiente mezclando algún exceso molar de carbonato líquido con una disolución de la base de amonio. El bloqueo (la conversión de hidróxido en carbonato de alquilo) puede mostrarse por medio de valoración con valoración mediante HCl acuoso: para el catalizador bloqueado se encuentra un punto de equivalencia a un pH inferior. El siguiente esquema ilustra, para una realización de la invención, la síntesis de un catalizador bloqueado y su descomposición para dar una base de alcóxido. Cuando se aplica en una composición de aglutinante de RMA, el alcóxido extrae un protón del metileno o metino activado que, como anión nucleófilo, posteriormente se añade en el doble enlace del grupo insaturado activado y extrae un protón de otro metileno ácido para iniciar la siguiente reacción.



Se ha encontrado que la vida útil (definida como el tiempo requerido para duplicar la viscosidad) o el tiempo de gelificación (es decir el tiempo hasta obtener una formulación no fluida) es mayor cuando los carbonatos de alquilo y amonio cuaternario de la fórmula 1 tienen dos, preferiblemente tres de los cuatro radicales R cada uno independientemente con más de 4 carbonos pero como máximo 18 carbonos y el R restante con al menos 2 carbonos. Generalmente pueden obtenerse buenos resultados si los grupos R en el catión cuaternario comprenden 4 - 18 átomos de carbono. También se obtuvieron resultados sorprendentemente buenos con grupos alquilo más largos en los que el catión comprendía al menos dos, preferiblemente tres o, más preferiblemente, los cuatro grupos R' con entre 5 y 18 átomos de carbono y los grupos R' restantes comprendían 1 - 18 átomos de carbono. Por ejemplo, carbonato de metilo y tetrahexilamonio, carbonato de metilo y tetradecil-(es decir C-14)-trihexil-amonio y carbonato de metilo y tetradecilamonio proporcionaron vidas útiles más largas que carbonato de metilo y tetrabutilamonio, carbonato de metilo y benciltrimetilamonio o carbonato de metilo y trihexilmetilamonio o carbonato de metilo y trioctilmetilamonio. Estos grupos orgánicos en el catión fosfonio o amonio cuaternario proporcionan buena compatibilidad del catalizador con el aglutinante de polímero y los disolventes orgánicos así como buena vida útil.

Se obtuvieron buenos resultados con bicarbonato de tetrahexilamonio. Se encontró que bicarbonato de tetrahexilamonio muestra un equilibrio de vida útil/secado que es comparable con carbonato de metilo y tetrahexilamonio, pero mejor que carbonato de metilo y tetrabutilamonio y mucho mejor que bicarbonato de

tetrabutilamonio. Por tanto, los sustituyentes voluminosos en el nitrógeno son más importantes en la determinación de la vida útil que el tipo de carbonato. El trabajo experimental de los inventores ha mostrado que se obtuvieron una vida útil/comportamiento de secado muy buenos y compatibilidad de resina con RMA catalizada por carbonato de metilo y tetrabutilamonio, y ciertamente con carbonato de metilo y alquilamonio con grupos alquilo más voluminosos. También pudieron obtenerse buenas vidas útiles cuando al menos 1 radical R en la fórmula 1 es un polímero tal como poliacrilatos que contienen MADAM cuaternizados con carbonato de dimetilo.

La composición reticulable:

La presente invención se refiere en particular a una composición reticulable que comprende los componentes A, B y C anteriormente mencionados. Las composiciones reticulables según la presente invención son en general adecuadas para una variedad de aplicaciones, tales como recubrimientos, adhesivos, tintas, material formador de película, materiales compuestos, material de moldeo, etc. La aplicación más importante es en composiciones de recubrimiento, por ejemplo, como composiciones de pintura, impregnación, sellado y adhesión, especialmente para recubrimientos protectores para metales, plásticos, madera y otros sustratos bien conocidos. Estas composiciones de recubrimiento presentan vida útil prolongada, muy buenas velocidades de curado y un buen equilibrio de propiedades físicas y mecánicas haciendo que sean especialmente bien adecuadas para los usos mencionados anteriormente.

En la posición reticulable, se prefiere que la razón del número de protones ácidos activados CH en el componente A con respecto al número de grupos insaturados activados (C=C) en el componente B (la razón CH/C=C) esté en el intervalo de entre 10 y 0,1, más preferiblemente entre 5 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 2 y 0,5, lo más preferiblemente entre 1,5 y 0,8. Tal como se mencionó anteriormente, los componentes A y B descritos reaccionan entre sí mediante una adición de Michael, en la que el grupo CH activado del componente B, cuando se desprotona, se añade a uno de los átomos de carbono del grupo insaturado activado del componente A. En el presente documento, el metileno activado puede en principio ser equivalente a 2 grupos metino (CH) activados. Esto es así sólo para las combinaciones de A/B en las que ambos protones son reactivos; por ejemplo en el caso de un sistema que comprende grupos reactivos de acrilóilo/malonato, pueden reaccionar 2 protones del grupo malonato. Para curar con maleatos, esto no es así; el segundo C-H ya no es reactivo una vez que se ha añadido un maleato.

Además, se prefiere usar el catalizador de reticulación latente en una cantidad que oscila entre 0,001 y 0,3 meq/g de sólidos, preferiblemente entre 0,01 y 0,2 meq/g de sólidos, más preferiblemente entre 0,02 y 0,1 meq/g de sólidos (meq/g de sólidos se define como mmol de base latente con respecto al peso seco total de la composición reticulable, sin contar pigmentos o cargas particuladas).

En una realización muy preferida la composición reticulable comprende componentes A, B y C tal como se describió, en la que el componente A es un malonato (Y e Y' son -OR en la fórmula 2). Se encontró sorprendentemente que puede lograrse una vida útil significativamente mejor en una composición en la que el componente A es un malonato (Y e Y' son -OR en la fórmula 2), composición que comprende además el 0,1 - 10% en peso, preferiblemente el 0,1 - 5, más preferiblemente el 0,2 - 3, lo más preferiblemente el 0,5 - 1,5, y lo más preferiblemente el 0,5 - 2% en peso de agua (con respecto al peso total de la composición de recubrimiento). Preferiblemente, la cantidad de agua se elige en una cantidad eficaz para aumentar el tiempo de gelificación en al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 30 min, más preferiblemente al menos 1 h, incluso más preferiblemente al menos 5 h, y lo más preferiblemente al menos 24 h, 48 h, o al menos el 10%, el 50% o el 100% en comparación con la misma composición sin agua. Resulta altamente sorprendente que pueda obtenerse tal mejora mediante cantidades tan pequeñas de agua.

Preferiblemente, la composición comprende además un alcohol R"-OH en el que R" es un alquilo (o aralquilo) sustituido o no sustituido, que es igual o diferente del R del carbonato. Preferiblemente, el catalizador se añade en tal disolvente de alcohol a los otros componentes de la composición reticulable, o el alcohol está presente o se añade a los componentes de reticulación.

Puede obtenerse una mejora de la vida útil de almacenamiento de la disolución de catalizador usada si el catalizador comprende además un compuesto RO-C(=O)O-R en el que R es preferiblemente igual que R del catalizador en la fórmula 1, 3 ó 4, pero no hidrógeno, en el que preferiblemente la razón molar de II con respecto a los moles de carbonato es de 0,01 - 50, en el que están presentes agua y componente II en una cantidad de más del 1% en moles con respecto al catalizador. Se cree que la presencia del compuesto ROC(=O)O-R en la composición reticulable permite la regeneración del catalizador bloqueado cuando se produce una pérdida prematura de CO₂.

Se encontró que puede mejorarse el tiempo abierto cuando una composición reticulable que comprende los componentes A y B tal como se describió anteriormente comprende además del componente A, preferiblemente un malonato, un segundo componente A2 que también comprende protones ácidos reactivos pero que tiene una acidez superior al componente A y que preferiblemente también es reactivo frente al componente B. Se encontró que esto se aplica generalmente a composiciones reticulables que comprenden componente A y componente B independientemente de la naturaleza del catalizador de base latente usado. En una realización mejorada adicional la

composición reticulable de la presente invención también comprende además del componente A, preferiblemente un malonato, un segundo componente A2 que también comprende protones ácidos reactivos pero que tiene una acidez superior al componente A y que también es reactivo frente al componente B.

5 Preferiblemente, la composición reticulable comprende, además del componente A, un segundo componente ácido C-H A2 con una acidez superior a la del componente A que también es reactivo frente al componente B con una reacción de RMA. El componente A2 también puede estar opcionalmente unido al componente A en una molécula. Se encontró sorprendentemente que tales composiciones reticulables dan como resultado recubrimientos que tienen una acumulación de dureza más rápida, menos inclusión de disolvente y un aspecto mejorado, en particular menos
10 formación de piel y arrugas durante el curado. Esto también puede prolongar la vida útil en algunas formulaciones. Las ventajas anteriormente mencionadas de la presencia de un segundo componente ácido C-H más ácido A2 también pueden obtenerse en sistemas de RMA con sistemas de catalizador distintos de los catalizadores de base latentes según la invención, por ejemplo en combinación con el catalizador de base latente descrito en la técnica anterior descrita anteriormente, en particular también por Noomen. Todos estos beneficios se obtienen sacrificando
15 únicamente un tiempo limitado en el secado de superficie, que es de cualquier modo extremadamente rápido en particular para las composiciones de RMA de esta invención.

Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la extracción de protones de los grupos ácidos metino o metileno en el componente A de RMA no tiene lugar sustancialmente hasta que se han gastado los protones del segundo
20 componente A2 de RMA, lo que sucede muy lentamente en el recipiente y más rápido tras la activación del catalizador en el secado y curado de película. Se cree que la reactividad de aniones del componente A2 es inferior a la de aniones del componente A. Una vez que los C-H de los componentes A2 moderadores han reaccionado con el componente B, se desprotonará el componente A principal y comenzará la reacción con el componente B y la reticulación y el endurecimiento comienzan y avanzan de manera rápida, sustancialmente sin verse influidos por la
25 presencia inicial del componente A2, simplemente pospuestos por un tiempo de inhibición ajustable. Toda la base del catalizador vuelve a quedar disponible tras el secado completo para desprotonar el componente A.

Preferiblemente, en esta realización A es malonato y A2 es un componente según la fórmula 2 que tiene una acidez superior mediante la elección de un R diferente y/o de un Y y/o Y' diferente. Se elige preferiblemente la diferencia en la acidez de los dos componentes ácidos C-H A y A2 en la que el pKa del componente A2 es entre 0,5 y 6,
30 preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades inferior al pKa del componente A. Preferiblemente, el componente A es un componente que contiene malonato y el componente A2 es un componente que contiene acetoacetato o acetilacetona.

Pueden obtenerse resultados generalmente buenos cuando la cantidad de grupos funcionales metino o metileno activados que tienen el pKa inferior (A2) es de entre el 0,1 y el 50% en moles, preferiblemente entre el 1 y el 35% en moles, preferiblemente entre el 1 y el 40% en moles preferiblemente entre el 2 y el 30% en moles, y más preferiblemente entre el 2 y el 20% en moles (de los moles totales de grupos funcionales metino o metileno activados) y en particular cuando la funcionalidad C-H del componente A2 es menor que la funcionalidad C-H de A,
40 preferiblemente la funcionalidad C-H de A2 es de 1-10, 2-6, 2-4 ó 2-3 en la que la funcionalidad es el número promedio de C-H activos por molécula.

Lo más preferiblemente, los componentes A y A2 están presentes como mezcla de componente polimérico (A1) que comprende grupos malonato y un componente polimérico (A2) que comprende grupos acetoacetato y/o acetilacetona. Esta mejora es particularmente útil en composiciones para recubrimientos de alta dureza (alta Tg, densidad de reticulación).
45

Dependiendo de la elección de los componentes reticulables, en particular los componentes A y B en el sistema de RMA, la composición reticulable puede tener una determinada cantidad de un disolvente orgánico o puede no tener ningún disolvente en absoluto. Sin embargo, los inventores encontraron que puede lograrse una ventaja particular e inesperada en cuanto al tiempo abierto y el desarrollo de dureza si, en la composición reticulable, al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol. El disolvente puede ser una mezcla de un disolvente no alcohólico y un disolvente de alcohol. Preferiblemente, el alcohol está presente en una cantidad de al menos el 1, preferiblemente el 1,5, preferiblemente el 2, más preferiblemente el 3, lo más preferiblemente al menos el 5, incluso más preferiblemente al menos el 10% en peso con respecto al peso total de la composición reticulable y en vista de limitaciones de COV preferiblemente como máximo el 45, preferiblemente como máximo el 40% en peso y preferiblemente como máximo el 50% (% en peso con respecto al peso total de la composición de reticulación).
50
55

El disolvente de alcohol es preferiblemente uno o más alcoholes primarios, más preferiblemente un monoalcohol que tiene de 1 a 20, preferiblemente 1 - 10, más preferiblemente 1 - 6 átomos de carbono, preferiblemente seleccionado del grupo de etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol n-amílico y butilglicol. Para estas composiciones preferidas, se encontró sorprendentemente que debido a la presencia del disolvente de alcohol la viscosidad de la composición en un recipiente cerrado permanece muy baja incluso tras periodos de tiempo prolongados, al tiempo que se mantienen características de secado rápido. El valor absoluto de la viscosidad depende de la viscosidad de aplicación elegida.
60 Sin embargo, es importante que la viscosidad no aumente rápidamente. Preferiblemente la viscosidad de la composición tras la adición del catalizador no aumenta más de un factor de 2 en el plazo de 4 horas, preferiblemente
65

6 horas, más preferiblemente 8 horas y lo más preferiblemente 12 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. El metanol se prefiere menos debido a los riesgos para la salud, medioambientales y de seguridad.

5 Las muchas ventajas de la invención de una vida útil más larga y un tiempo abierto mejorado en las diversas realizaciones tal como se describió anteriormente también pueden obtenerse en composiciones de recubrimiento que tienen contenidos en sólidos inferiores al 55% en peso. En particular la invención también se refiere a una composición reticulable que comprende componentes reactivos A y B, que comprenden cada uno al menos 2 grupos reactivos en la que los al menos 2 grupos reactivos del componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos del componente B son grupos insaturados activados (C=C) para lograr la reticulación mediante adición de Michael auténtica (RMA) en la que el componente A es un componente que contiene malonato y en la que los componentes A y B reaccionan tras el desbloqueo del catalizador de base latente C mediante evaporación de dióxido de carbono, catalizador de reticulación de base latente que es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1.

15 En resumen, la realización más preferida es una composición reticulable que comprende

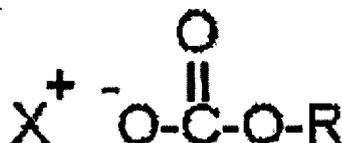
a) un compuesto que contiene malonato como componente A,

20 b) un compuesto que con funcionalidad acrililoíno insaturado como componente B,

c) opcionalmente componente A2 que comprende grupos acetoacetato o acetilacetona que tiene el 0,1 - 50% en moles de CH activado con respecto a C-H activado total en grupos funcionales metino o metileno en los componentes A y A2), en la que la razón del número de protones ácidos activados en el componente A+A2 con respecto al número de grupos insaturados activados en el componente B está en el intervalo de entre 0,5 y 2,0,

25 d) composición reticulable que tiene preferiblemente un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación),

30 e) opcionalmente 0,001 - 0,3 meq/g de sólidos (moles de carbonato con respecto al peso seco total de la composición reticulable) de catalizador de reticulación de base latente C que es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



Fórmula 1

35 en la que X representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, un grupo alquilo o aralquilo,

f) opcionalmente el 0,1 - 5% en peso de agua (con respecto al peso total de la composición de recubrimiento),

40 g) opcionalmente un disolvente de alcohol en una cantidad de desde al menos el 1%, preferiblemente el 1,5%, más preferiblemente el 2, más preferiblemente el 5%, y preferiblemente como máximo el 50% (% en peso con respecto al peso total de la composición de reticulación),

45 h) otro(s) disolvente(s) opcional(es).

La composición de recubrimiento:

50 La invención se refiere además a una composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según la invención como aglutinante y aditivos de recubrimiento habituales opcionales. La composición de recubrimiento tiene preferiblemente un contenido en sólidos de entre el 55 y el 100% y del 0 al 45% en peso de disolvente y un tiempo de secado al tacto a temperatura ambiente de entre 5 y 120 min, preferiblemente de 5 a 60 min, y un tiempo de gelificación de al menos 3 horas, preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 9 horas a temperatura ambiente. La composición de recubrimiento tiene un bajo contenido en COV y excelentes propiedades, en particular buen equilibrio de vida útil / secado tal como se describió anteriormente. Tales composiciones de recubrimiento están preferiblemente libres de inhibición, están listas para manipular en el plazo de 8 h y muestran un grado suficiente de curado en el plazo de 7 días, dependiendo de los requisitos detallados de la aplicación exacta.

60 Dependiendo del campo de aplicación, las composiciones de recubrimiento según la presente invención pueden contener opcionalmente uno o más pigmentos, colorantes y agentes intermedios, aditivos y/o disolventes habituales.

5 Los ejemplos de disolventes orgánicos inertes adecuados incluyen ésteres, cetonas, éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los ejemplos de disolventes orgánicos reactivos adecuados incluyen malonato de dimetilo, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo (los mono-acrilatos deben considerarse como compuesto B en cuanto a la funcionalidad total y dado que son agentes de terminación de cadena no deben estar presentes en cantidades demasiado altas).

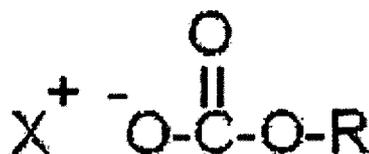
10 Como ejemplos de aditivos preferidos pueden mencionarse cantidades minoritarias de un co-aglutinante que no contiene grupos ácidos CH o insaturados activados, por ejemplo, acetato-butirato de celulosa, resinas acrílicas, epoxídicas y de poliéster. Tal como conoce un experto en la técnica, estos co-aglutinantes se usan comúnmente en la industria de recubrimientos para modificar determinadas propiedades tales como velocidad de secado y adhesión a sustratos.

15 Tal como se mencionó anteriormente, las composiciones de recubrimiento según la presente invención son adecuadas para una variedad de usos de recubrimientos, por ejemplo, como composiciones de pintura, impregnación, sellado y adhesión. Una aplicación preferida es como imprimación, recubrimiento de acabado o barniz; las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato de cualquier manera conveniente tal como, por ejemplo, mediante aplicación a brocha, pulverización o inmersión. Los sustratos adecuados incluyen metales, madera, tablero, plásticos y cuero.

20 El curado de la composición de recubrimiento descrita anteriormente se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas elevadas por encima de aproximadamente 0°C, generalmente entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 150°C. Las composiciones de recubrimiento preferidas basadas en una composición reticulable mediante RMA que comprende componentes A, B y C tal como se describió se curan preferiblemente a una temperatura de curado de entre 0 y 80°C, preferiblemente de 5 a 60°C, lo más preferiblemente de entre 5 y 30°C.

25 La invención se refiere además a una composición de catalizador para su uso como catalizador de reticulación de base latente en una composición reticulable, preferiblemente según la invención descrita anteriormente, que comprende

30 a. un catalizador de sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



Fórmula 1

35 en la que X⁺ representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo, en una cantidad de al menos 0,01, preferiblemente al menos 0,2, más preferiblemente al menos 0,4 meq/g de composición de catalizador, que comprende además una o más de las características b) a e);

40 b. en la que el catalizador es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 3,

c. en la que R en la fórmula 1 ó 3 es un grupo alquilo, arilo o aralquilo,

45 d. que comprende además un compuesto II adicional con la fórmula RO-C(=O)O-R en la que R es grupo alquilo, arilo o aralquilo y en la que la razón molar del compuesto II con respecto a los moles de sal de carbonato sustituido en el catalizador de base latente es de 0,01 - 50,

e. que comprende además agua en una cantidad de entre el 0,1 - 80% en peso, preferiblemente del 1 - 50% en peso con respecto al peso total de la composición de catalizador,

50 f. que comprende opcionalmente además un disolvente orgánico, al menos parte del cual es un alcohol,

g. que comprende opcionalmente además un exceso de dióxido de carbono disuelto en la composición de catalizador.

55 Puede añadirse disolvente orgánico, en particular disolvente que contiene alcohol, al catalizador, pero esto es opcional ya que es para un fin distinto de mejorar el endurecimiento y la acumulación de viscosidad de la composición de reticulación, y se añade preferiblemente después a la composición reticulable si se necesita. El alcohol no se necesita para la función del catalizador y en una realización particular el catalizador no contiene alcohol. De manera similar el exceso de dióxido de carbono es opcional.

60

La invención se refiere en particular a una composición de catalizador para su uso como catalizador de reticulación de base latente que comprende una sal de carbonato sustituido $X^+-O-C(=O)O-R$ según la fórmula 1, 3 ó 4, en la que la concentración de base latente es de 0,03-3 meq/gramo basándose en el peso total, que comprende preferiblemente además el 0,5 - 70% en peso de agua (con respecto al peso total de la composición de catalizador).
 5 Tal como se describió anteriormente estas composiciones de catalizador novedosas muestran propiedades muy útiles como catalizador de base ácido en composiciones de reticulación.

En una realización preferida, la composición de catalizador comprende además un compuesto $RO-C(=O)O-R$ en el que R es igual que R en la fórmula 1, 3 ó 4 pero no es hidrógeno, en la que preferiblemente la razón molar de la cantidad de agua con respecto al compuesto $RO-C(=O)O-R$ (II) es próxima a 1, la razón molar de II con respecto a los moles de carbonato en el catalizador es de 0,01 – 50. Tal como se describió anteriormente, la composición de catalizador tiene una vida útil de almacenamiento mejorada.

La invención también se refiere al uso de una sal de carbonato sustituido de la fórmula $X^+-O-C(=O)O-R$ según la fórmula 1, 3 ó 4 como catalizador de reticulación de base latente, preferiblemente en composiciones reticulables mediante RMA, en particular al uso en una composición de recubrimiento de curado a baja temperatura en la que la temperatura de curado es de entre 0 y 80°C, preferiblemente de 5 a 60°C, lo más preferiblemente de entre 5 y 30°C.

La invención se refiere además al uso de exceso de dióxido de carbono solubilizado en la formulación de pintura, por ejemplo suministrado como nieve carbónica (dióxido de carbono sólido) para prolongar la vida útil de la composición reticulable que comprende añadir nieve carbónica a la composición reticulable o a la composición de recubrimiento o a la composición de catalizador según la invención. Someter la pintura a una presión con CO_2 gaseoso es otro enfoque a este concepto.

La discusión anterior más general de la presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos específicos, que son sólo a modo de ejemplo.

El tiempo de gelificación es el tiempo al que la muestra se gelifica y ha perdido toda la fluidez, lo que se determina preparando una mezcla de los componentes y el catalizador de base latente, colocando una muestra de 10 ml de la mezcla en un recipiente de vidrio cerrado de 20 ml (espacio de cabeza del 50%) y manteniendo la muestra a temperatura ambiente hasta que se produce la gelificación. Se inclinó el recipiente a intervalos de tiempo regulares y se inspeccionó visualmente para comprobar si la muestra todavía fluía o no. El tiempo de gelificación es el tiempo al que el recipiente podía mantenerse invertido sin flujo de la muestra.

Se midieron tiempos de secado al polvo y secado al tacto según el denominado método de TNO con un hisopo de lana de algodón. El tiempo de secado al polvo significa el tiempo necesario para que el recubrimiento, tras dejar caer el hisopo sobre la superficie del recubrimiento y tras dejarlo ahí durante 10 segundos, no atrape ningún residuo de la lana de algodón pegado sobre la superficie tras retirar mediante soplado el hisopo. Para el tiempo de secado al tacto se mantiene lo mismo, pero en este caso se aplica una carga de peso de 1 kg sobre el hisopo durante 10 segundos.

Para medir la resistencia al disolvente, se llevaron a cabo pruebas de mancha poniendo en contacto la película con un pequeño hisopo de lana de algodón que se había empapado completamente en disolvente durante 5 minutos. Tras retirar la lana de algodón, se secó la mancha pasando un tejido y se observó visualmente el daño a la película y se clasificó como de 1 a 5. En esta puntuación, 1 representa completamente intacto y 5 gravemente afectado.

Se midió la dureza de péndulo de Persoz en una sala climatizada a 23°C, y al 55+/-5% de humedad relativa. Se midieron los pesos moleculares notificados mediante CPG, y se expresaron en pesos equivalentes de poliestireno. Se midieron las viscosidades con un reómetro AR2000 de TA Instruments, usando una configuración de cono y placa (cono de 4 cm, 1°) a una tensión de 1 Pa. Se midió el desarrollo de viscosidad en recipientes cerrados usando tubos de burbujeo de Gardner-Holt, y traduciendo los tiempos encontrados en unidades de viscosidad usando relaciones conocidas.

A: Síntesis de resinas de metileno activado

A-1. Preparación de poliéster de malonato A-1

En un reactor dotado de una columna de destilación rellena con anillos de Raschig se colocaron 192,4 g de 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 125 g de neopentilglicol, 269,3 g de malonato de dimetilo; 0,58 g de dióxido de dibutilestaño y 10 g de o-xileno. Se calentó la mezcla hasta 140°C con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno. En dos horas, aproximadamente la mitad del metanol esperado se había eliminado mediante destilación, después se añadieron 43 g de o-xileno y se aumentó la temperatura progresivamente hasta 200°C en 4 horas. Tras eliminar mediante destilación el resto del metanol esperado, se eliminó la mayor parte del o-xileno de la masa, con ayuda de vacío. Se enfrió el material casi incoloro y se diluyó con o-xileno hasta un contenido en sólidos del 90%. La disolución tenía una viscosidad de 3,4 Pa.s según se determinó con un reómetro de cono y placa, un índice de OH de 83,2 mg de KOH/g, un Mn de 1900 y un peso equivalente de metileno de 224/g de material sólido (calculado a partir de la entrada teórica de la síntesis).

A-2. Preparación de poliéster de malonato A-2

5 Siguiendo el procedimiento de B-1, se alimentaron 86,50 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 96,20 g de 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 125 g de neopentilglicol, 326,72 g de malonato de dietilo, 0,58 g de dióxido de dibutilestano y 10 g de o-xileno en un reactor y se hicieron reaccionar. Se enfrió el material casi incoloro resultante y se diluyó con o-xileno hasta un contenido en sólidos del 89,3%. Esta disolución tenía una viscosidad de 9,0 Pa.s, un índice de OH de 84,2 mg de KOH/g, un Mn de 1700 y un peso equivalente de metileno de 219 /g de material sólido.

10 A-3. Preparación de resina acrílica de acetoacetato A-3

15 Se cargó un matraz de tres bocas con 17,7 gramos de dímero de α -metilestireno (AMSD, 0,075 mol) y 18,1 gramos de o-xileno. Se equipa el matraz con un embudo de goteo y un enfriador de reflujo. Se coloca el matraz en un baño de calentamiento con aceite a 153°C y se calienta el contenido del matraz bajo nitrógeno hasta la temperatura de reflujo de xileno. Se añade gota a gota la mezcla de monómero/peróxido, 132,5 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM, 0,618 mol) y 4,5 gramos de Trigonox 42S, desde el embudo de goteo al matraz en aproximadamente 6 horas. Durante la reacción disminuye el reflujo de xileno lo que se compensa mediante un aumento de la temperatura del aceite hasta 170°C. Tras añadir la cantidad dada de monómero-peróxido, se mantuvo el matraz a la temperatura de reacción durante otra hora para completar la reacción. La resina resultante tenía un Mn de 1770, Mw de 2825, y un contenido en sólidos c.s. del 83%.

A-4. Preparación de resina acrílica de acetoacetato A-4

25 En un procedimiento similar al descrito para A-3, se preparó otra resina acrílica con funcionalidad acetoacetato, usando ahora 7,8 g de AMSD, 11,9 gramos de o-xileno, 132,9 g de AAEM, 10,7 g de HEMA y 4,6 g de Trigonox 42S. Se usó Dowanol para diluir hasta un c.s. del 74%. La resina acrílica resultante tenía un Mn de 3550 y Mw de 5540.

A-5: Preparación de resina acrílica de malonato A-5

30 Se usó un producto intermedio de polioli acrílico (preparado a partir de una mezcla de 812 g de estireno, 585 g de metacrilato de metilo, 1267 g de acrilato de butilo, 585 g de acrilato de hidroxipropilo, 21 g de Cardura E-10P), polimerizado para dar una MMD con Mn de 2188, Mw de 4844 y peso equivalente de OH de 800. Se cargaron 1440 gramos de este polioli en un matraz de 3 l y se añadieron 720 g de malonato de dietilo junto con una columna de relleno y una trampa de Dean-Stark sin cebar. Se calentó lentamente la mezcla de reacción hasta 200°C, momento en el cual se habían eliminado mediante destilación 75 g de etanol. Se aplicó vacío para eliminar 432 g de exceso de malonato de dietilo. Entonces se diluyó el polímero acrílico con malonato con 363 g de xileno, hasta un c.s. del 80,1%, un Mn de 2901, y un Mw de 27200, y un peso equivalente de malonato de 966.

A-6: Preparación de poliéster de malonato A-6

40 Se añadieron 1980 g de malonato de dimetilo y 268 g de trimetilolpropano a un matraz de 5 l equipado con una columna de relleno y una trampa de Dean-Stark sin cebar. Se calentó la disolución hasta 183°C a lo largo de 4,5 horas, tiempo a lo largo del cual se habían eliminado mediante destilación 186 g de metanol. Se aplicó vacío y se eliminó el exceso de malonato de dimetilo hasta 183°C. El peso equivalente de malonato es de 145 g/mol.

A-7: Preparación de poliéster de malonato A-7

50 Se cargaron 387 g de trimetilolpropano, 1780 g de neopentilglicol, 1381 g de ácido isoftálico y 50 g de xileno en un matraz de 5 l equipado con una columna de relleno y una trampa de Dean-Stark cebada con xileno y se calentó la mezcla hasta 240°C. Tras 9 horas la reacción había avanzado hasta un índice de acidez de 3,1, momento en el cual se habían eliminado mediante destilación 312 g de agua. Entonces se añadieron 1650 g de malonato de dimetilo y volvió a calentarse lentamente la mezcla de reacción hasta 223°C a lo largo de 7 horas, momento en el cual se habían destilado 518 g de metanol a través de la columna de relleno. Entonces se añadió metil amil cetona (721 g) para proporcionar una resina con un c.s. del 85%, con Mn de 1818, Mw de 4598, y un peso equivalente de malonato de 360 g/mol.

B: Compuestos que contienen acrilóilo

• B-1: Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) B1

60 Se obtuvo de Aldrich, PM = 296; 100 mPa.s a 25°C; 10,1 meq de C=C por gramo.

• B-2: Tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (di-TMPTA) B2

65 Se obtuvo de Aldrich, PM = 466; 1250 mPa.s a 25°C; 8,6 meq de C=C por gramo

- B-3: Uretano de acrilóilo B-3

Se preparó de la siguiente manera. Se mezclaron 243 gramos de Vestanat T 1890 (trímero de IPDI) con 160 gramos de acetato de butilo seco, y se calentaron hasta 65°C. Se añadieron 185 mg de DBTL. Se añadieron lentamente 117 g de acrilato de hidroxipropilo (tratado previamente con óxido de aluminio para reducir los niveles de acidez, y mezclado con 25 mg adicionales de inhibidor MEHQ) a lo largo de 90 minutos, no superando la temperatura los 67°C. Cuando se completó la alimentación, se continuó la reacción durante 60 minutos a 65°C, y 3 horas a 75°C. La valoración de NCO demuestra que la conversión es muy alta. Finalmente, se añaden 10 gramos de metanol.

- B-4: Uretano de acrilóilo B-4.

Se añadieron 1512 gramos de trímero de isocianurato IPDI, IDT-70B (de Rhodia, al 70% en acetato de butilo), 0,25 g de hidroxitolueno butilado y 0,38 g dilaurato de dibutilestaño a un matraz de 3 l cubierto con nitrógeno y se calentaron hasta 80°C. Se añadieron 488 g de acrilato de 2-hidroxietilo a lo largo de 1 hora a 80-81°C. Entonces se mantuvo la mezcla de reacción a 80°C durante 6 horas, tiempo durante el cual se monitorizó el contenido de NCO mediante FTIR. Se diluyó con 194 g de acetato de butilo. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 70,8%.

C: Síntesis de catalizadores bloqueados

- C-1: Carbonato de metilo y tetrahexilamonio

Se mezclaron 10 g de una disolución al 10% en peso de hidróxido de tetrahexilamonio (2,7 mmol) en metanol con 1 g (11 mmol) de carbonato de dimetilo (DMC) para proporcionar una disolución transparente, incolora. La valoración en 2-propanol con HCl acuoso tras 24 horas reveló un punto de equivalencia a un pH inferior para la forma bloqueada frente a la desbloqueada e indicó un bloqueo completo a 0,26 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

- C-2: Carbonato de metilo y tetradecil-trihexilamonio

Con un procedimiento similar al de C-1, se mezcló hidróxido de tetradecil-trihexilamonio (2,48 mmol) en metanol con 12,5 mmol de DMC. Esto proporcionó una disolución transparente, incolora de 0,348 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

- C-3: Carbonato de metilo y tetrakisdecilamonio

Como anteriormente, se mezcló hidróxido de tetrakisdecilamonio (1,0 mmol) en metanol con 6,7 mmol de DMC, para proporcionar una disolución transparente de 0,15 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

- C-4: Carbonato de metilo y tetrabutilamonio

Como anteriormente, se mezclaron 30 g de una disolución al 40% en peso de hidróxido de tetrabutilamonio (46,0 mmol de base) en metanol con 45 g de DMC. Tras la decantación de algo de precipitado, se obtuvo una disolución transparente de 0,68 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

- C-5: Carbonato de etilo y tetrabutilamonio

Tal como se describió para C4, se mezclaron 46 mmol de hidróxido de tetrabutilamonio en metanol con 45 g de carbonato de dietilo, para proporcionar una disolución de 0,64 meq/g de carbonato de etilo.

- C-6: Carbonato de propileno y tetrabutilamonio

Tal como se describió para C4, se mezclaron 31 mmol de hidróxido de tetrabutilamonio en metanol con 30 g (292 mmol) de carbonato de propileno, para obtener una disolución de 0,63 meq/g de carbonato de hidroxipropilo.

- C-7: Carbonato de metilo y hexadeciltrimetilamonio

Tal como se describió para C-4, se mezclaron 34 mmol de hidróxido de hexadeciltrimetilamonio en metanol con 11 g de DMC, para obtener una disolución de 0,56 meq/g de carbonato de metilo.

- C-8: Carbonato de etilo y benciltrimetilamonio

Tal como se describió para C-4, se mezclaron 24 mmol de hidróxido de benciltrimetilamonio (Triton B) en metanol con 15 g de carbonato de dietilo, para obtener una disolución transparente de 0,93 meq/g de carbonato de etilo.

- C-9: Carbonato de metilo y trihexil-metilamonio

5 En un reactor de presión, se mezclaron 75 g de trihexilamina (0,278 moles) con 150 g de DMC y 150 g de metanol. Se calentó esta mezcla durante 8 h a de 100 a 130°C a una presión interna de hasta 10 bar. Tras enfriamiento, se obtuvo una disolución amarillenta de 0,475 meq/g de carbonato de metilo y trihexil-metilamonio, y 0,322 meq/g de trihexilamina.

- C-10: Carbonato de metilo y trioctil-metilamonio

10 En un procedimiento similar al de C-9, se mezclaron 100 g de trioctilamina (0,283 moles) con 152 g de DMC y 150 g de metanol. Tras enfriamiento, a partir de la disolución amarillenta se separó la trioctilamina en un embudo como la fase superior, y por cada parte de la disolución restante se añadió 1 parte de Dowanol PM, es decir, metil éter de propilenglicol, proporcionando disoluciones transparentes. La valoración mostró 0,124 meq/g de TOA y 0,213 meq/g de carbonato de metilo y trioctil-metilamonio.

- C-11: Síntesis de un catalizador polimérico; copolímero al azar que contiene MADAM

15 Se cargó un recipiente de reacción para producir resina acrílica, que estaba equipado con un agitador, termómetro y un tubo de condensación de reflujo, con una mezcla homogénea de 61,35 g de dímero de alfa-metil-estireno (AMSD), 29,63 g de metacrilato de butilo (BuMA), 18,04 g de metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), 9,91 g de metacrilato de 2-etilhexilo (EHMA) y 12,66 g de metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAM). Se calentó el recipiente con agitación y se llevó a 145°C mientras se sustituía con nitrógeno la atmósfera interior del recipiente de reacción. Manteniendo la temperatura a 145°C a lo largo de un periodo de 5 horas, se añadió una mezcla de 267,14 g de metacrilato de butilo, 155,58 g de metacrilato de 2-hidroxipropilo, 89,13 g de metacrilato de etilhexilo, 20 113,94 g de metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAM) y 11,62 g de Perkadox AMBN (es decir 2,2-azodi(2-metil-butironitrilo). Posteriormente, en 30 minutos se añadieron 1,17 g de Perkadox AMBN disueltos en 31,90 g de heptan-2-ona. Se enfrió el material y se añadieron 369 g de carbonato de dimetilo y 369 g de metanol con el fin de obtener una disolución al 48% del polímero al azar con un Mn de 2400. Tiene un índice de OH de 78 mg de KOH/g de sólido, y un índice de amina de 1,05 meq/g de sólido. Entonces se calentó la disolución en un reactor de alta presión a desde 100°C hasta 110°C y a una presión de 7 a 10 bar durante aproximadamente 12 horas, para proporcionar una disolución que contenía 0,48 meq/g de carbonato de metilo y 0,05 meq/g de amina terciaria restante.

- C12: Bicarbonato de tetrabutilamonio

35 Se preparó una disolución de bicarbonato de tetrabutilamonio diluyendo 20 gramos de una disolución al 40% en peso de hidróxido de tetrabutilamonio en metanol con 30 gramos de metanol, y tratamiento con gas de dióxido de carbono hasta que se encontró mediante valoración un contenido de 0,66 meq de base bloqueada por g de disolución.

- C13: Bicarbonato de tetrahexilamonio

40 Se preparó una disolución de bicarbonato de tetrahexilamonio mediante tratamiento de una disolución al 10% en peso de hidróxido de tetrahexilamonio en metanol con gas de dióxido de carbono hasta que se encontró mediante valoración un contenido de 0,27 meq/g de bicarbonato.

- C14: Carbonato de metilo y tetrabutilfosfonio

45 Se diluyó una disolución acuosa de hidróxido de tetrabutilfosfonio (al 40% en agua) con metanol para obtener una disolución al 10% en peso. A 10 g de esta disolución (3,6 mmol de base), se le añadió 1 g de DMC (22 mmol). Tras un día, se valoró y contenía 0,346 meq/g de base bloqueada.

- C15: Carbonato de metilo y tetrametilamonio

50 Se mezcló una disolución de hidróxido de tetrametilamonio al 25% en peso en metanol con 10 gramos de DMC. Inicialmente turbia, la disolución se vuelve transparente y muestra una concentración de base bloqueada de 1,37 meq/g.

- C16: Bicarbonato de benciltrimetilamonio

60 Tal como se describió para C-13, se hizo reaccionar una disolución de hidróxido de benciltrimetilamonio (Triton B) en metanol con CO₂ gaseoso, para obtener una disolución transparente de 0,986 meq/g.

- C17: Preparado a partir de hidróxido de tetrabutilamonio acuoso y carbonato de dimetilo

65 Se carga un matraz con:

- 35,8 gramos de una disolución al 40% de hidróxido de tetrabutilamonio en agua

5

- 21,7 gramos carbonato de dimetilo

- 1,5 gramos isopropanol

Se agita suavemente esta mezcla durante 20 h, y se determinó mediante valoración que su contenido en base activa era de 0,7 meq/g.

10

• C18: Preparado a partir de hidróxido de tetrabutilamonio metanólico 1 M y carbonato de dimetilo

Se carga un matraz con:

15

• 76,68 g de disolución de hidróxido de tetrabutilamonio 1 M en metanol

• 77 g de carbonato de dimetilo

• 5 g de metanol

20

Se agita durante 20 horas, se deja reposar durante algunos días, se filtra y después se analiza. La valoración encontró que la concentración de catalizador era de 0,455 meq/gramo de disolución.

Otros productos químicos aplicados en los ejemplos

25

• TMG = tetrametilguanidina PM = 115,18; p.e. de 160°C

• DBU = 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno PM = 152,24; p.e. de 261°C

30

• DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2.]octano PM= 112,18

• TBAH = disolución al 40% de hidróxido de tetrabutilamonio (PM = 259,46) en metanol, a menos que se especifique lo contrario

35

• THAH = disolución al 10% de hidróxido de tetrahexilamonio (PM = 371,68) en metanol

• Setalux 8539 BA76 de Nuplex Resins bv. Poliacrílico que contiene grupos epoxi en acetato de butilo, s.c. = 76%, 4,5 meq de grupos epoxi/g de sólidos, visco: 14 Pa.s a 23°C

40

• Acetilacetona

• TMPTA: triacrílico de trimetilolpropano

• TMPTAA: triacetoacetato de trimetilolpropano

45

• Dowanol PMA: acetato de metil éter de propilenglicol

• MPK: metil propil cetona

50

• MIBK: metil isobutil cetona

• MAK: metil amil cetona

• NMP: N-metilpirrolidona

55

• Tecsol A: producto obtenido de Eastman Chemicals, compuesto por una combinación del 85,8% de etanol, el 9% de isopropanol, el 4,2% de metanol y el 1% de MIBK. Se usaron los números de la composición según la información de Eastman

60

• Setalux 17-1450 es una resina acrílica de acetoacetato de Nuplex Resins, c.s. del 65% en metil n-amil cetona, con un peso equivalente de acetoacetato de 1150 g/mol.

• Setalux 26-3701 es un diluyente de poliéster de acetoacetato de Nuplex Resins, al 100% de sólidos, con un peso equivalente de acetoacetato de 130.

65

Ejemplo 1.

Se preparó una formulación mediante el mezclado secuencial de

- 5 • 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
- 25 g de Dowanol PMA
- 10 • 19,5 g de la disolución de catalizador C-1
- 67,4 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPTA)

Esta formulación tiene una viscosidad de 110 mPa.s a un COV calculado de 250 g/l. La razón de grupos malonato-metileno con respecto a grupos acrilóilo es de 1:1,5, la cantidad de catalizador de 0,039 meq/g de sólidos.

15 El tiempo de gelificación de esta disolución era de más de 24 h. Usando una rasqueta de 120 micrómetros, se aplicó la formulación sobre placas de vidrio poco después de su preparación y posteriormente se curó a temperatura ambiente para obtener películas transparentes, incoloras y altamente brillantes de 85 micrómetros de grosor. Se encontraron tiempos de secado al polvo de menos de 30 minutos, y tiempos de secado al tacto de menos de 20 45 minutos mediante TNO. En la siguiente tabla se facilita la acumulación de dureza de péndulo de Persoz:

Días	Dureza de Persoz (s)
1	62
2	92
9	137
20	148
30	149

Las pruebas de mancha con estas películas, curadas durante 1 mes a TA, dieron los siguientes resultados.

Tiempo de contacto y tipo de disolvente	Puntuación
5 minutos con xileno	1
1 noche con agua	2
+ 2 h de recuperación	1
1 minuto con MEK	2

Ejemplo 2

Se preparó una formulación con los siguientes componentes, como en el ejemplo 1:

- 30 • 100 g de disolución de poliéster de malonato A-2
- 26 g de o-xileno
- 35 • 19,0 g de la disolución de catalizador C-1
- 67,0 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPTA)
- 0,32 g de Byk 310

40 La concentración de catalizador era de 0,032 meq/g de sólidos. Esta formulación tiene un COV calculado de 253 g/l, la razón molar de los componentes es similar al ejemplo 1. El tiempo de gelificación de la disolución era de más de 24 horas. Tras la aplicación, como en el ejemplo 1, y curado a TA, se encontraron tiempos de secado al polvo de menos de 30 min, y tiempos de secado al tacto de menos de 1 hora. La acumulación de dureza de Persoz de la película w (65 micrómetros seca) era tal como sigue:

Días	Dureza de Persoz (s)
1	56
2	99
3	122
9	149
20	170
30	170

Se llevaron a cabo pruebas de mancha con las películas curadas 1 mes a TA con los siguientes resultados:

Tiempo de contacto y tipo de disolvente	Puntuación
5 minutos con o-xileno	1
1 noche con agua + 2 h de recuperación	2
1 minuto con MEK	2

Ejemplo 3

5 Se preparó una formulación de los siguientes componentes

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-2

- 22 g de o-xileno

10

- 19,0 g de disolución de catalizador C-1

- 56,0 g de componente de acrilóilo B-2 (DMPTA)

15

La concentración de catalizador era de 0,034 meq/g de sólidos. La formulación tiene un COV calculado de 252 g/l, y un tiempo de gelificación de la disolución de más de 24 h. Tras la aplicación a TA, se encontraron tiempos de secado al polvo de menos de 30 min y tiempos de secado al tacto de menos de 1 hora. Se midió la dureza de Persoz (s) con películas curadas en diferentes condiciones:

	Ambiental	Tras 10' de oreo a TA, 30' a 80°C	Tras 10' de oreo a TA, 24' a 140°C
1 día	56	170	330
1 mes	150	180	-

20

Ejemplo 4

Se prepararon formulaciones con un contenido en sólidos del 72 al 75% mediante la adición sucesiva y mezclado de los siguientes componentes

25

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1

- 30 g de Dowanol PMA

30

- una determinada cantidad y tipo de catalizador facilitado en la tabla y

- 50,0 g de B-1 (TPPA)

35

En todas las formulaciones, la razón de grupos malonato-metileno con respecto a grupos acrilóilo era de 1:1,26. Se impregnaron películas húmedas de 120 micrómetros sobre vidrio. Los resultados se muestran en la siguiente tabla. Puede observarse que se encuentran tiempos de gelificación del orden de horas, distinguiéndose C-1 por una vida útil de más de 24 h. En todos los casos, los tiempos de secado al polvo y al tacto son cortos.

Tipo de catalizador	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-1
Gramos de catalizador	6	7,5	8,4	7	4,5	15
[cat] es meq/g de sólidos	0,029	0,034	0,037	0,029	0,034	0,029
Tiempo de gelificación (h)	5	3	4	>> 3	6	>24
Curado a TA						
Aspecto	Apto	Apto	Apto	rezumante	rezumante	Apto
tiempo de TNO de secado al polvo (min)	30	30	30	255	60	30
tiempo de TNO de secado al tacto (min)	30	45	30	270	120	30
Dureza de Persoz tras 1 mes	73	65	ND	ND	34	57
Horneado 10' a TA y 30' a 140°C						
Aspecto	Apto	Apto	Apto	Apto	Apto	Apto
Dureza de Persoz tras 1 día	344	322	270	163	314	325

Ejemplo 5

Se prepararon formulaciones con un contenido en sólidos del 75% mediante la adición sucesiva y mezclado de los siguientes componentes

45

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-2

- cantidad de Dowanol PMA facilitada en la tabla
- una determinada cantidad y tipo de catalizador facilitado en la tabla y
- 56,0 g de B-2 (es decir tetraacrilato de di-trimetilolpropano)

La razón de grupos malonato-metileno con respecto a grupos acrilóilo era de 1:1,26. Se impregnaron películas húmedas de 120 micrómetros sobre vidrio. Ambos catalizadores dan tiempos de gelificación de más de 24 h, similares a C-1; C-3 no era compatible y el curado fue insuficiente.

Tipo de catalizador	C-2	C-3
Gramos de catalizador	11,6	26
[cat] es meq/g de sólidos	0,029	0,029
Dowanol PMA (g)	30	15
Tiempo de gelificación (h)	>24 h	>24 h
Curado a TA		
Aspecto	Apto	Pegajoso
tiempo de TNO de secado al polvo (min)	<60	>24 h
tiempo de TNO de secado al tacto (min)	<60	>24 h
Dureza de Persoz tras 2 días	34	ND
Horneado 10' de oreo a TA y 30' a 140°C		
Aspecto	Apto	No apto
Dureza de Persoz tras 1 día	280	190

Ejemplos comparativos 1 y 2

- 15 Se produjeron formulaciones (c.s. del 75%) mezclando las partes A y B.

Parte A: 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1, 14 g de o-xileno, 11,3 g de una disolución al 20% de DABCO en MEK; Parte B: 41,7 g de B-1 TMPTA, 9,3 g (ej. comp. 1) o 5,9 g (ej. comp. 2) de Setalux 8539BA76 (una resina con funcionalidad epoxidica de Nuplex Resins), 10,5 g de xileno. La razón de grupos metileno (en el malonato) frente a grupos acrilato era de 100 a 105 equivalentes, respectivamente. Se usaron 5,0 moles de DABCO y 7,8 moles de grupos epoxi por 100 moles de grupos metileno para el ej. comp. 1 y se usaron 5,0 moles de DABCO y 5,0 moles de grupos epoxi por 100 moles de grupos metileno para el ej. comp. 2. Se impregnaron películas húmedas de 120 micrómetros sobre vidrio y se curaron tanto a temperatura ambiental como mediante horneado. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Ejemplo comparativo	1	2
% en moles de DABCO con respecto a CH ₂ (malon)	5	5
% en moles de grupos epoxi con respecto a CH ₂ (malon)	7,8	5
Tiempo de gelificación (min)	90	135
Curado a TA		
Aspecto	Apto	No apto
tiempo de TNO de secado al polvo (min)	240	Bordes pegajosos
tiempo de TNO de secado al tacto (min)	270	Bordes pegajosos
Dureza de Persoz tras 2 días	134	81
Horneado 10' de oreo a TA y 30' a 140°C		
Aspecto	Amarillento	Amarillento
Dureza de Persoz tras 1 día	270	190

A partir de la tabla se concluye que con el catalizador DABCO/grupo epoxi (que proporciona una base fuerte formada *in situ*) el tiempo de gelificación es bastante limitado, mientras que los tiempos de secado al polvo y al tacto son claramente más largos. La mejora de los tiempos de secado añadiendo más catalizador sólo limitará adicionalmente los tiempos de gelificación. El aumento de la cantidad de grupos acrilóilo no dio como resultado una mejora. La adición de algo de 4-t-butilfenol prolongó la vida útil en cierta medida, pero se produjo una alteración del color de la película tras algunas semanas por la exposición a la luz del día. El sistema DABCO/grupo epoxi también proporciona amarilleamiento en condiciones de horneado.

Ejemplos comparativos 3 a 6

Se preparó una formulación de alto contenido en sólidos mediante la adición sucesiva y mezclado de los siguientes componentes

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
- 36 g de Dowanol PMA
- una cantidad de la disolución de catalizador facilitada en la tabla
- 56,0 g de B-2

5

10 Se aplicaron 1,00 ó 0,5 equivalentes de base bloqueada o libre por 100 equivalentes de grupos metileno. Se impregnaron películas sobre vidrio con un grosor en húmedo de 120 micrómetros.

Ejemplo comparativo	3	4	5	6
Tipo de cat	THAH al 10% en metanol	TBAH-HAc ^{a)}	TMG ^{b)} en DMC	Disolución de DBU en PC ^{c)}
Cantidad de disolución (g)	14,8	2,56	2,75	3,65
% en moles con respecto a CH2 (malon)	1	0,5	1	1
Tiempo de gelificación	5 minutos	> 3 días	90 minutos	60 minutos
Curado a TA				
Aspecto	ND	No apto	No apto	Apto
tiempo de TNO de secado al polvo (min)		> 1 día	<3 días	90
tiempo de TNO de secado al tacto (min)		> 1 día	> 3 días	120
Dureza de Persoz tras 2 días		Adherente	Adherente	35
Horneado 10' de oreo a TA y 30' a 140°C				
Aspecto	ND	Abrasado grave	No apto	Apto
Dureza de Persoz tras 1 día		ND	Adherente	40 s
a) disolución al 25% en peso en metanol de hidróxido de tetrabutilamonio neutralizado con ácido acético; 0,78 mmol de base bloqueada/g de disolución b) el 16,7% en peso de tetrametilguanidina (TMG) disuelta a TA en carbonato de dimetilo que proporciona según la valoración 1,45 meq de base no bloqueada/g de disolución c) el 16,7% en peso 1,8-diazabicyclo[2.2.2]octano (DBU) disuelto a TA en carbonato de propileno que proporciona según la valoración 1,096 meq, de base no bloqueada/g de disolución				

15 A partir de la tabla resulta evidente que los catalizadores de tipo amidina TMG o DBU y el hidróxido de tetrahexilamonio no bloqueado en formulaciones de adición de Michael auténtica de alto contenido en sólidos no pueden combinar tiempos de gelificación largos con tiempos de secado cortos, como hacen los ejemplos según la invención. Tetrabutilamonio bloqueado con un ácido carboxílico como ácido acético proporciona un tiempo de gelificación excelente pero no secado rápido a temperatura ambiental, una gran cantidad de abrasado en condiciones de horneado, dañando el aspecto.

20

Ejemplos 6 y 7

Se mezclaron:

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1,
- Dowanol PMA o o-xileno tal como se facilita en la tabla,
- una cantidad de catalizador de C-9 o C-10 tal como se facilita en la tabla
- 67,0 g de B-2

30

La formulación de ambos ejemplos tenía un contenido en sólidos del 75%. Todas las películas obtenidas eran incoloras y altamente brillantes.

35

Ejemplo comparativo	6	7
Tipo de cat	C-9	C-10
Cantidad de disolución (g)	12,5	15,0
[cat] en meq/g de sólidos	0,038	0,021
Disolvente	33 g de o-xileno	30 g de Dowanol PMA
Tiempo de gelificación	8 h	4 h
Curado a TA (120 micrómetros en húmedo)		
Aspecto	Apto	Apto
tiempo de TNO de secado al polvo (min)	<60 minutos	<60 minutos

tiempo de TNO de secado al tacto (min)	<60 minutos	<60 minutos
Dureza de Persoz tras 2 días	86	64
Dureza de Persoz tras 1 mes	130	ND
Secado forzado 10' a TA y 30' a 80°C (90 mu en húmedo)		ND
Aspecto	100	
Dureza de Persoz tras 1 día (s)	110	
Dureza de Persoz tras 1 mes	130	
Horneado 10' a TA y 30' a 140°C (90 micrómetros en húmedo)		
Aspecto	ND	Apto
Dureza de Persoz tras 1 día (s)		320
Prueba de mancha de 5' con o-xileno		Intacto
Contacto durante la noche con agua		Intacto

Ejemplo 8

Se preparó una formulación mediante el mezclado secuencial de:

5

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-2
- 35 g de Dowanol PMA

10

- 7,5 g de disolución de catalizador C-11
- 56,0 g de B-2

15 La concentración de catalizador era de 0,025 meq/g de sólidos. La formulación tenía un contenido en sólidos del 75,6%. El tiempo de gelificación de la formulación era de más de 7 horas. Usando una rasqueta de 90 micrómetros, se aplicó la formulación sobre una placa de vidrio y posteriormente, tras un oreo a TA de 10', se curó durante 24' a 140°C dando como resultado una película transparente y altamente brillante con una dureza de Persoz de 300 s.

Ejemplo 9

20

Se preparó una formulación con un contenido en sólidos del 75% mediante el mezclado secuencial de

25

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
- 30 g de Dowanol PMA
- 6 g de C-12
- 50,0 g de A-1(TMPTA)

30

35 La concentración de catalizador era de 0,029 meq/g de sólidos. Se impregnaron películas húmedas de 120 micrómetros sobre vidrio, para terminar siendo incoloras, transparentes y brillantes. Aparte de la preparación bastante engorrosa con gas de este catalizador bloqueado con respecto a la de los catalizadores de carbonato de alquilo (véase el catalizador C-4), el bicarbonato de tetrabutilamonio se comporta bastante bien en esta formulación de alto contenido en sólidos.

Tipo de catalizador: C12	Bicarbonato de tetrabutilamonio en metanol
Gramos de catalizador	6
% en moles con respecto a CH2 (malon)	1
Tiempo de gelificación (h)	3,5
Curado a TA	
Aspecto	Apto
Tiempo de TNO de secado al polvo (min)	30
Tiempo de TNO de secado al tacto (min)	30
Dureza de Persoz tras 1 mes	70

Ejemplo 10

40

Se preparó una formulación con un contenido en sólidos del 75% mediante la adición sucesiva y mezclado de los siguientes componentes

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1

- 25 g de Dowanol PMA
 - 17 gramos de C13
- 5 • 67,4 g de B-2

El tiempo de gelificación de la formulación (c.s. del 76%) era de más de 24 h. Se impregnaron películas húmedas de 90 micrómetros sobre vidrio. Todas las películas tenían tiempos de TNO de secado al polvo y al tacto de menos de 1 hora, y eran incoloras, transparentes y brillantes. La dureza de Persoz era de 103 s tras 14 días a TA. El horneado de las películas durante 30' a 140°C proporcionó una dureza de Persoz de 317 s.

Ejemplo 11

Se preparó una formulación a base de poliéster de malonato A-1 (100 partes), componente de acrilóilo B-2 (76,8 partes), disolución de catalizador C14 (12,7 partes), Dowanol PMA (36 partes) para obtener una laca con c.s. del 75% y concentración de catalizador de 0,026 meq/g de sólidos. El contenido en agua en esta formulación (introducida junto con la disolución de catalizador) era de aproximadamente el 0,75% en peso. Se encontró que el tiempo de gelificación de esta formulación era de 50 horas. Tras la aplicación sobre vidrio tal como se comentó en los ejemplos anteriores, se evaluó que los tiempos de secado al polvo y secado al tacto eran de menos de 15 minutos.

Ejemplo 12

Se preparó una serie de formulaciones, tal como se describió anteriormente, que consistían en:

Resina de poliéster de malonato A-1 (9,3 g de sólidos), componente de acrilóilo B-2 7,26 g (CH2 de malonato-acrilóilo 1:1,5), y catalizador de tipo C-4 (para obtener un nivel de 0,034 meq/g de sólidos) y se diluyó con Dowanol PMA hasta un c.s. del 77%. Se añadió una pequeña cantidad de agua (números indicados como % en peso con respecto al total) a la mezcla de catalizador y resina de malonato, antes de añadir el componente de acrilóilo. La siguiente tabla detalla los resultados para el tiempo de gelificación y el secado. Los resultados muestran sorprendentemente que la presencia de una pequeña cantidad de agua conduce a una mejora muy significativa del tiempo de gelificación, mientras se mantienen características de secado muy rápido cuando se aplica a TA.

Código de ej.	A	B	C	D	E	F
% de agua en CC	0	0,14	0,3	0,55	1,11	1,36
Tiempo de gelificación (h)	2,5	3,5	3,5	4,5	19	33
Secado de TNO						
Secado al polvo (min)	15	15	15	15	15	15
Secado al tacto (min)	30	15	30	30	45	45

Ejemplo 13

Se preparó una serie de formulaciones, tal como se describió en el ejemplo 12, que consistía en: resina de poliéster de malonato A-1 (9,3 g de sólidos), componente de acrilóilo B-2 7,26 g (CH2 de malonato-acrilóilo 1:1,5) y catalizador de tipo C-4 (para obtener una cantidad variable en meq/g de sólidos), diluidos con Dowanol PMA hasta un c.s. del 77%. La cantidad de agua añadida fue del 1% en peso con respecto a la formulación total. La siguiente tabla detalla los resultados para el tiempo de gelificación y el secado.

Código de ej.	A	B	C
cat (eq/g de sólido)	0,034	0,04	0,068
Tiempo de gelificación (h)	> 24 h	> 24 h	> 24 h
Secado de TNO (min)			
Secado al polvo	15	15	<15
Secado al tacto	30	30	15
Dureza de Persoz			
Tras 1 día	65	62	64
Tras 1 semana	116	101	107

Puede observarse que el tiempo de gelificación de los sistemas sigue siendo muy largo, también si se aumenta la cantidad de catalizador.

Ejemplo 14

Se preparó una formulación (c.s. del 75%), tal como se describió anteriormente, con poliéster de malonato A-1, 9 g de sólidos, componente de acrilóilo B-2 6,72 g, catalizador C-13 (bicarbonato de tetrabutilamonio) a 0,04 meq/g de

sólidos, xileno, y una cantidad de agua correspondiente al 1% en peso con respecto al total. El tiempo de gelificación de esta formulación era de más de 72 h, con tiempos de secado al polvo y secado al tacto de <15 minutos.

Ejemplo 15

Se prepararon formulaciones igual que anteriormente, con componentes A-1 y B-2 (razón como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-15 de manera que la concentración de catalizador era de 0,039 meq/g de sólidos. Se comparó la formulación con y sin el 1% en peso de agua: sin agua, es de 3 horas, con el 1% en peso de agua, es de más de 24 horas.

Ejemplo 16

Se prepararon formulaciones igual que anteriormente, con componentes A-1 y B-2 (razón como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-16 de manera que la concentración de catalizador era de 0,039 meq/g de sólidos. Se comparó la formulación con y sin el 1% en peso de agua: sin agua, era de 5,5 horas, con el 1% en peso de agua, es de más de 24 horas. Las velocidades de secado todavía son rápidas también en presencia de agua.

Ejemplo 17

Se preparó una formulación (c.s. del 66,3%) a base de una resina de acetoacetato A-3 (10 g), componente de acrilóilo B-2 (5,8 g), catalizador C-1 (0,04 meq/g de sólidos) y Dowanol PMA. El tiempo de gelificación de esta formulación era de aproximadamente 4 horas; tras la aplicación tal como se describió anteriormente, se encontró un tiempo de secado al polvo de 60 min, y un tiempo de secado al tacto de 105 minutos. La dureza de Persoz era de 276 s tras 3 días a TA.

Ejemplo 18

Se prepararon formulaciones de resina de acetoacetato A-4, componente de acrilóilo B-2 y catalizador C-4 (c.s. del 77%, razón de acrilóilo con respecto a acetoacetato de 1,5:1, catalizador a 0,035 meq/g de sólidos), y una cantidad variable de agua (0, 0,4, 1,1 y 2,0% en peso con respecto a la disolución total). La variación de la cantidad de agua no tuvo ningún efecto significativo sobre los tiempos de secado, ni sobre los tiempos de gelificación (todos alrededor de 2,5 horas). No se observó ningún efecto beneficioso significativo del agua sobre el tiempo de gelificación para estas resinas de acetoacetato, al contrario que en la observación para las resinas con funcionalidad malonato.

Ejemplo 19

Se preparó una formulación (c.s. del 77%) a base de una mezcla de dos resinas de metileno activado, A-1 (malonato) y A-3 (acetoacetato) en una razón de 9:1 (basándose en moles de metileno activado), componente de acrilóilo B-2 y catalizador C-4 (0,039 meq/g de sólidos). Se compararon los resultados con una formulación similar sin el componente A-3, dando los siguientes resultados:

Aglutinante	Combinación de malonato-acetoacetato			Sólo malonato			
	% en peso de agua	Tiempo de gelificación	Secado al polvo	Secado al tacto	Tiempo de gelificación	Secado al polvo	Secado al tacto
0%	2 h	30'	45'	3-6 h	<15'	15'	
1%	4 h	30'	45'	>19 h	15'	30'	

Aglutinante	Combinación de malonato-acetoacetato		Sólo malonato	
% de agua en la formulación	0%	1%	0%	1%
Dureza de Persoz (s) tras 1 día	105	115	49	53

Puede observarse que sustituyendo sólo el 10% de material con funcionalidad malonato por material con funcionalidad acetoacetato, se observa un gran impacto, mucho más que lo que se espera basándose en la fracción relativamente pequeña de acetoacetato con respecto a malonato. Las propiedades típicas del acetoacetato (un tiempo de gelificación más corto, ningún efecto beneficioso del agua sobre esto), secado más lento, aumento de la acumulación de la dureza para el curado a TA, se traducen fuertemente en los resultados de la combinación 90-10. Se cree que este efecto más que proporcional se debe al orden de reacción, reaccionando el acetoacetato más ácido mayoritariamente antes que los malonatos menos ácidos si los dos tienen que competir por la base disponible para la desprotonación.

El impacto negativo de la reacción más rápida de resinas de acetoacetato en el recipiente sobre el tiempo de gelificación y la vida útil, puede minimizarse eligiendo un componente de una funcionalidad más baja que la resina A-3 usada anteriormente, para combinarlo con las resinas de malonato (siendo menores las consecuencias sobre la viscosidad de tal reacción prematura).

Los siguientes ejemplos ilustran el impacto que pueden tener componentes minoritarios similares (activos para RMA, pero con pKa más bajo que el malonato) sobre el rendimiento global. Se observa un impacto beneficioso significativo basándose en la acumulación de la dureza, pero también en el aspecto de estos sistemas de secado rápido.

5 Ejemplo 20

Se prepararon formulaciones (c.s. del 77%) igual que anteriormente, basándose en la resina de malonato A-1, componente de acrililoilo B-2 (el 150% con respecto a CH2 activado), catalizador C-4 (a un nivel de 0,057 meq/g de sólidos). En esta serie, se sustituyó parte de la resina de malonato A-1 por un componente de acetoacetato de bajo peso molecular, o acetilacetona, de manera que se sustituyó de manera eficaz un 10% en moles de los malonatos convencionales. No se añadió agua. A continuación se facilitan los resultados de las composiciones así obtenidas.

Código de ej.	Sustituto	% en moles	C.S. (%)	Tiempo de gelificación (h)	Secado al polvo (min)	Secado al tacto (min)
A	Ninguno	0	75,0	3,5	10	15
B	Acetoacetato de metilo	10	76,8	3	20	25
C	AATMP	10	76,9	3,5	15	25
D	Acetilacetona	10	75,8	6	20	25

15 Usando sustitutos con baja funcionalidad de este modo, puede observarse incluso una mejora en la vida útil en el caso de acetilacetona.

Código de ej.	Sustituto	% en moles	C.S. (%)	Aspecto de la película		
				Curado a TA	30' a 60°C	30' a 80°C
A	Ninguno	0	75,0	rugoso	rugoso	arrugas
B	Acetoacetato de metilo	10	76,8	liso	liso	liso
C	TMPTAA	10	76,9	liso	aceptable	aceptable
D	Acetilacetona	10	75,8	liso	liso	liso

20 Para estas formulaciones de secado muy rápido, la sustitución de parte de los malonatos conduce a una mejora del aspecto. El desarrollo de la dureza de Persoz como función del tiempo en días se facilita en las siguientes tablas. Dureza de Persoz en s

Curado a TA	A	B	C	D
Tiempo (días)	Ninguno	10% de MeAA	10% de TMPTAA	10% de AA
0,2	42		99	126
1	65	93	117	145
7	139	111	142	162
14	142	106	152	163
21	145			172
28	149	107	166	174

25 Puede observarse que a pesar de la introducción de un componente de baja funcionalidad, muy suave, no se reduce el desarrollo de la dureza, sino que incluso se mejora se manera significativa, especialmente en cuanto a la dureza temprana. Dureza de Persoz en s.

30' de curado a 60°C	A	B	C	D
Tiempo (días)	Ninguno	10% de MeAA	10% de TMPTAA	10% de AA
0,2	69	207	156	191
1	74	138	137	172
7	91	143	156	177
14	98	136	156	185
21	115			187
28	130	131	169	187

30 Para las condiciones de secado forzado, en las que tras un oreo de 10 minutos, se empleó un curado de 30 minutos a 60°C, las ventajas en la acumulación de la dureza son incluso más evidentes. Con un curado a 80°C, las ventajas se vuelven menos marcadas de nuevo puesto que la formulación de referencia ya tiene una dureza relativamente alta tras el tratamiento a alta temperatura.

Dureza de Persoz en s.

30' de curado a 80°C	A	B	C	D
	Ninguno	10% de MeAA	10% de TMPTAA	10% de AA
0,2	151	162	194	225
1	130	132	191	219
7	147	150	182	228
14	147	144	196	234
21	148			236
28	168	142	197	233

Las pruebas de mancha con xileno también indican que la introducción de estos componentes de baja funcionalidad no condujo a una reducción de la resistencia al disolvente en las condiciones sometidas a prueba, incluso es ligeramente mejor.

Ejemplo 21

En este ejemplo, se demuestra el efecto beneficioso de la sustitución de una parte de los grupos funcionales malonato por un componente con grupo funcional CH₂ más ácido de baja funcionalidad si se usa un sistema de catalizador a base de DABCO-grupo epoxi. El componente con grupo epoxi usado en este caso era Setalux 8503, un compuesto acrílico con funcionalidad de grupo epoxi de Nuplex Resins. El tiempo de gelificación se vuelve más del doble tras la adición del 11% en equivalentes de C-H de acetilacetona.

	A	B
Adición	Ninguna	Acetilacetona
% en equivalentes de C-H de moderador	0%	11%
mmol de resina de malonato A-1	100	100
mmol de acrilóilo B-1	105	117
mmol de grupo epoxi (Setalux 8503)	7,9	8,8
mmol de DABCO	5,0	5,6
Tiempo de gelificación (c.s. del 72%)	1 h	2,5 h
Tiempos de secado de TNO		
Secado al polvo	2,5-3,5 h	3-4 h
Secado al tacto	>20 h	>20 h

Ejemplo 22

Se preparó una formulación pigmentada, en la que se pigmentó resina de malonato A-1 (167 g) (usando 5,95 g de Dysperbyk 2163, 134 de pigmento Kronos 2310, 0,22 g de Byk 370), y se formuló con 48,6 gramos de Dowanol PMA y 122,8 g de DMPTA (B-2).

A esta resina de base, se le añadió AATMP para que tuviera una sustitución del 13% en moles de malonato por funciones acetoacetato y 0,04 meq/g de sólidos de una disolución de catalizador C-4 que también contenía agua, de manera que el contenido en agua final era del 2% en peso con respecto a los sólidos sin tener en cuenta el pigmento. El contenido en sólidos de la formulación, sin tener en cuenta los pigmentos, era del 80%. El tiempo de gelificación observado era de más de 7 horas, el tiempo de secado al polvo de 15 minutos, el secado al tacto de 30 minutos. El aspecto de la película era bueno, con dureza de Persoz de 82 s tras 5 h de secado a TA.

Ejemplo 23

Cuando se comparan formulaciones de laca, en las que la disolución de catalizador se mezcla previamente con uno de los componentes, mezclándose los componentes de metileno y acrilóilo más tarde como sistemas 2K, puede observarse que tras dejarlo estar tras el mezclado, se produce cierta pérdida de la actividad.

En todos los casos, se seleccionaron como objetivo formulaciones finales basándose en resina de malonato A-1, DMPTA (B-2) (de manera que la razón molar de acrilóilo con respecto a malonato es de 1,5:1), agua hasta el nivel del 1% en peso con respecto al total y catalizador C-4 (0,04 meq/g de sólidos). Cuando se mezclaron previamente agua/catalizador y A-1, para combinarse con B-2 más tarde tras una cantidad variable de tiempo, se obtuvieron los siguientes resultados (días = días entre premezcla y formulación total):

experimento	días	Tiempo de gelificación	Secado de TNO		Dureza de Persoz (s)	
			dd (min)	td (min)	1 día a TA	7 días a TA
A	0	>24 h	15	30	53	94
B	1	>24 h	< 30	30	44	87
C	2	>24 h	30	45	40	79

D	7	>24 h	>2 h	>2 h	19	
---	---	-------	------	------	----	--

Cuando se mezcló previamente catalizador con el B-2, para formularlo más tarde con A-1 en el que se mezcló previamente agua, se obtuvieron los siguientes resultados:

experimento	días	Tiempo de gelificación	Límites de secado de TNO		Dureza de Persoz (s)	
			dd (min)	td (min)	1 día a TA	7 días a TA
E	0	>24 h	15	30	53	94
F	1	>24 h	15	30	52	107
G	2	>24 h	15	30	45	102
H	7	>24 h	30	45	47	

5

Puede observarse que tras dejarlo reposar, la exposición prolongada del sistema de catalizador a los componentes de éster en combinación con agua puede conducir a cierta pérdida de reactividad, posiblemente a cierta hidrólisis lenta de los grupos éster presentes, conduciendo a ácido que reducirá la cantidad de base que puede generarse de manera eficaz. Esta pérdida de reactividad parece ser más destacada cuando se realiza el premezclado de la base bloqueada y agua con la resina de malonato, que se sabe que presenta una hidrólisis relativamente rápida en comparación con otros grupos éster.

10

Por tanto, puede concluirse que este sistema puede emplearse de la mejor manera como sistema de tres componentes (en el que el catalizador y ambos componentes de polímero se formulan en una pintura como 3 componentes). Cuando se desea una aplicación de sistema de dos componentes, se prefiere emplear una mezcla previa de componente de metileno activado y componente de acrilóilo, que va a activarse con el catalizador en la formulación final.

15

Ejemplo 24

20

Este ejemplo ilustra que también es posible usar compuestos de uretano-acrilóilo en combinación con el presente sistema de catalizador. Se preparó una formulación, tal como se describió anteriormente, a base de A-1 y B-3 (acrilato de uretano), en un razón molar de malonato con respecto a acrilóilo de 1:1,5, c.s. del 63,5%, y una cantidad de catalizador C-4 para terminar con 0,028 meq/g de sólidos. El tiempo de gelificación era de entre 5 y 20 horas, los tiempos de secado al polvo y secado al tacto eran de 10 y 15 minutos, respectivamente. Se obtuvieron buenos resultados de la prueba de mancha de MEK para muestras curadas a TA. La acumulación de la dureza de Persoz (en s) para la muestra curada a TA era tal como sigue:

25

Tiempo (días)	Dureza de Persoz (s)
0,08	86
0,21	124
1	210
5	300
7	297
14	317
28	317

30

Ejemplo 25

Para someter a prueba la estabilidad de disoluciones de catalizador bloqueado con CO₂ frente a la pérdida de CO₂, para simular una situación en la que el envase de la disolución de catalizador se deja abierto durante un tiempo prolongado antes de cerrarlo y se reutiliza más tarde, se preparó una disolución de 11,04 g de bicarbonato de tetraetilamonio en 70 gramos de metanol. Se permitió intencionadamente que parte de esta disolución entrara en contacto con el entorno abriendo ampliamente el envase durante una hora. Posteriormente, se cerró de nuevo el envase y se permitió que la disolución de catalizador se equilibrara durante la noche. Se realizaron experimentos similares con la misma disolución original, a la que se le añadió una adición de 8 gramos de DMC, y un tercer conjunto en el que además del DMC, también se añadieron 8 gramos de agua. Tras la noche de reequilibrado, se añadieron estas 6 disoluciones de catalizador a una formulación premezclada convencional de 100 partes de A-1, 77 partes de B-2, 30 partes de xileno y 12 partes de Dowanol PMA (nominalmente 0,05 meq/g de sólidos). Se sometieron a prueba tiempos de gelificación: en ambos casos sin agua, se observó una reducción del tiempo de gelificación desde aproximadamente 5 hasta <3 horas, tras dejar el envase del catalizador abierto. La disolución de catalizador que contenía tanto DMC así como agua, mantuvo un tiempo de gelificación muy largo (>24 h) cuando se usó en una pintura, también tras dejar el envase abierto. Se cree que la combinación de DMC y agua permite que cualquier especie de base fuerte que se forme de manera no intencionada por la evaporación prematura de CO₂ vuelva a formarse como metocarbonatos bloqueados. El impacto del tipo y el nivel de disolvente se ilustra en los siguientes ejemplos.

45

EJEMPLO 26

5 Se formularon pinturas tal como sigue (cantidades en g), con una concentración de catalizador de base bloqueada a 0,04 meq/g de sólidos:

Ejemplo A-5	24,00
Ejemplo A-6	1,00
Ejemplo B-4	4,63
TMPTA	3,84
Catalizador C-17	1,37

10 A esta formulación se le añadió disolvente adicional para disminuir el contenido en sólidos hasta el 51%. La composición del disolvente en pinturas M1 a M6 (en % en peso con respecto a la composición total) se describe en la siguiente tabla.

	Descripción	Agua	DMC	BuAc	Xileno	MPK	NMP	Etanol	Metanol	MIBK	2-propanol
M1	Tecsol A	0,90	0,70	2,42	8,73			31,48	1,58	0,33	3,37
M2	Tecsol A/MPK 50/50	0,90	0,70	2,42	8,73	18,35		15,74	0,79	0,17	1,71
M3	Tecsol A/MPK 25/75	0,90	0,70	2,42	8,73	27,52		7,87	0,40	0,08	0,89
M4	Tecsol A/MPK 10/90	0,90	0,70	2,42	8,73	33,04		3,13	0,16	0,03	0,39
M5	MPK	0,90	0,70	2,42	8,73	36,69					0,06
M6	Tecsol A/NMP 80/20	0,90	0,70	2,42	8,72		7,34	25,20	1,26	0,26	2,71

15 Se evaluó el aumento de la viscosidad en un tubo cerrado a lo largo del tiempo (tiempo en minutos, viscosidad en centipoises) usando tubos de burbujeo de Gardner-Holt. Los resultados de medición se indican en la siguiente tabla.

15 Puede observarse que la adición de Tecsol A (siendo el componente principal etanol), incluso hasta niveles de tan sólo el 3% con respecto al total (M4), reduce significativamente la tasa del aumento de viscosidad en comparación con una composición de codisolvente que consiste principalmente en ésteres, compuestos aromáticos y cetonas y por tanto mejora la vida útil. En todos estos casos, el secado siguió siendo rápido, con tiempos de secado en profundidad de 15 minutos o menos.

	M1		M2		M3		M4		M5		M6
TIEMPO	Viscosidad										
0	22	0	12,5	0	12,5	0	12,5	0	12,5	0	22
60	22	36	12,5	29	12,5	20	12,5	5	12,5	8	22
104	22	80	12,5	73	12,5	64	12,5	49	12,5	54	22
128	22	104	12,5	97	12,5	88	12,5	73	12,5	78	22
255	22	231	12,5	224	12,5	215	12,5	200	12,5	205	22
400	22	376	12,5	369	12,5	360	12,5	345	22	350	22
1459	22	1435	12,5	1428	12,5	1419	12,5	1404	800	1409	22
1868	22	1844	12,5	1837	12,5	1828	12,5			1818	22
2855	22	2831	12,5	2824	12,5	2815	22			2805	22
3271	22	3247	12,5	3240	12,5	3231	32			3221	22
4514	22	4490	12,5	4483	12,5	4474	50			4464	22
7905	27	7881	12,5	7874	12,5	7865	355			7855	22

EJEMPLO 27

25 En otro conjunto de experimentos, se compararon diferentes tipos de alcoholes con respecto a su impacto sobre la vida útil. Se preparó una formulación de partida con la siguiente composición, y se catalizó con base bloqueada a un nivel de 0,04 meq/g de sólidos:

Ejemplo A-7	25,00
TMPTA	8,12

ES 2 500 090 T3

Ejemplo B-4	9,79
Catalizador C-17	1,81

Se redujo esta pintura con diversos disolventes hasta un c.s. del 62%, para que tuviera las siguientes composiciones de disolventes globales (cantidades en % en peso con respecto a la composición total):

	Descripción	Agua	DMC	MAK	BG	MPK	BuAc	DEG-BE	Alcohol p-amilico	Diacetona-alcohol	n-butanol	etanol	metanol	MIBK	2-propanol	n-propanol
N1	MPK	1,1	0,85	6,50		25,3	4,76								0,08	
N2	Tecsol A	1,1	0,85	6,48			4,75					21,9	1,1	0,2	2,438	
N3	Isopropanol	1,1	0,85	6,50			4,76								25,4	
N4	Butil éter de dietilenglicol	1,1	0,85	6,50			4,76	25,3							0,08	
N5	n-butanol	1,1	0,85	6,50			4,76				25,3				0,08	
N6	Alcohol p-amilico	1,1	0,85	6,50			4,76		25,3						0,08	
N7	Diacetona-alcohol	1,1	0,85	6,50			4,76			25,3					0,08	
N8	Butilglicol	1,1	0,85	6,50	25,3		4,76								0,08	
N9	n-propanol	1,1	0,85	6,48			4,75									25,6

5

Se determinó el desarrollo de la viscosidad en un tubo cerrado, tal como se muestra en la siguiente tabla (tiempo en minutos, viscosidad en centipoise). Puede observarse que los codisolventes de alcohol primario de cadena corta tales como Tecsol-A (componente principal etanol), n-propanol, 1-butanol, alcohol amílico y butilglicol son muy eficaces en la prolongación de la vida útil de este sistema, teniendo el isopropanol eficacia menor, pero todavía más alta que metil propil cetona, butilo éter de dietilenglicol y diacetona-alcohol. En todos los casos, el secado siguió siendo rápido (tiempos de secado en profundidad máximo de 37 minutos cuando se aplica a un grosor de película seca de 50 µm y se cura a TA).

10

	N1		N2		N3		N4		N5
TIEMPO	Viscosidad								
0	27	0	27	0	41	0	152,5	0	41
49	27	37	27	123	41	89	165	17	50
146	41	134	27	169	41	134	182,5	122	50
192	41	179	27	233	41	198	182,5	186	50
256	41	243	27	284	50	250	182,5	238	57,5
307	75	295	27	337	50	310	200	290	57,5
360	75	348	27	367	50	333	200	318	57,5
390	85	378	27	421	65	386	220	373	65
444	92,5	432	41	1392	100	1358	340	1346	75
1415	800	1402	41	1544	112,5	1510	340	1507	75
		1555	41	1665	112,5	1630	355	1628	75
		1675	41	1901	125	1871	480	1860	75
		1968	41	2822	182,5			2778	75
		2886	41	2984	200			2883	85
		3051	41	3218	200			3118	92,5
		3286	41	4252	400			4149	100
		4318	41					4490	112,5
		4658	41					8630	125
		8844	65					10310	140
		10524	65					11570	145
		11784	65						
	N6		N7			N8		N9	
TIEMPO	Viscosidad								
0	75			0	125	0	41		
81	75			51	132,5	24	41		
202	75			172	182,5	41	41		
269	75			239	182,5	64	41		
364	75			334	182,5	92	41		
435	75			407	200	123	41		

ES 2 500 090 T3

1351	75			1328	490	169	41
1517	85			1490	490	237	41
1752	92,5			1723	590	325	41
2783	100					378	41
3124	112,5					439	41
7285	132,5					1407	57,5
8965	165						
10225	230						

EJEMPLO 28

- 5 El efecto de prolongación de la vida útil de estos codisolventes alcohólicos también funciona para composiciones a base de acetoacetato-acrilato con el presente sistema de catalizador. Esto se ilustra con los siguientes datos. El sistema se catalizó con 0,04 meq de base bloqueada/g de sólidos.

Setalux 17-1450	22,00
Setalux 26-3701	3,00
TMPTA	6,14
Catalizador C-17	1,17

- 10 Se redujo esta mezcla hasta un c.s. del 55% con diversos codisolventes, para obtener los siguientes niveles de codisolvente.

ES 2 500 090 T3

	Descripción	agua	DMC	MAK	BG	MPK	BuAc	Aromatic 100	etanol	metanol	MIBK	2-propanol
P1	Tecsol A	0,71	0,56	18					22,12	1,10	0,23	2,32
P2	Tecsol A/MPK 50/50	0,71	0,56	18		13,2			11,06	0,56	0,11	0,80
P3	Tecsol A/MPK 25/75	0,71	0,56	18		19,3			5,53	0,28	0,06	0,58
P4	MPK	0,71	0,56	18		25,7						0,05
P5	Butilglicol	0,71	0,56	18	25,7							0,05
P6	Acetato de n-butilo	0,71	0,56	18			25,7					0,05
P7	Aromatic 100	0,71	0,56	18				25,7				0,05

ES 2 500 090 T3

Se midió el aumento de la viscosidad (Visco) con el tiempo (T) en un tubo cerrado (tiempo en minutos, viscosidad en centipoises).

	P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7	
T	Visco	T	Visco	T	Visco	T	Visco	T	Visco	T	Visco	T	Visco	
0	85	0	57,5	0	57,5	0	65	0	165	0	75	0	112,5	
60	85	51	57,5	44	57,5	36	100	26	182,5	17	75	8	112,5	
87	85	78	57,5	71	57,5	63	495	53	200	45	152,5	35	132,5	
114	85	105	65	98	65	90	800	79	200	71	630	64	225	
148	85	139	65	132	75			113	262,5			95	500	
180	85	171	75	164	132,5			145	262,5			119	800	
244	92,5	235	85	227	340			208	490					
286	100	277	100	270	800			222	495					
332	112,5	323	152,5					251	590					
394	132,5	385	237,5											
446	140	437	490											

- 5 La vida útil de estos sistemas de acetoacetato es mucho más crítica que para los sistemas de malonato. Sin embargo, puede observarse que los alcoholes primarios como butilglicol, pero especialmente el uso de Tecsol-A (siendo etanol el componente principal) aportan un retraso significativo de la acumulación de la viscosidad, incluso a niveles de tan sólo el 5% en peso de etanol.

10 EJEMPLO 29

También se demostró el impacto de codisolventes alcohólicos adicionales cuando se usa una composición de partida metanólica de catalizador C-18. Se preparó una formulación de partida con la siguiente composición, y se catalizó con base bloqueada a un nivel de 0,04 meq/g de sólidos:

15

Ejemplo A-7	25,00
TMPTA	8,12
Ejemplo B-4	9,79
Catalizador C-18	2,9

Se redujo la pintura con diversos disolventes hasta un contenido en sólidos del 60%. La composición de codisolvente estimada se facilita en la siguiente tabla (% en peso con respecto a la composición total).

ES 2 500 090 T3

	Descripción	DMC	MAK	BG	MPK	BuAc	DEG- BE	alcohol p- arílico	diacetona- alcohol	n- butanol	etanol	metanol	MIBK	2- propanol	NMP
K1	Metil propil cetona	2,3	6,3		25,11	4,6						1,72			
K2	Tecsol A	2,3	6,3			4,6					21,54	2,80	0,23	2,26	
K3	Isopropanol	2,3	6,3			4,6						1,72		25,1	
K4	Butil éter de dietilenglicol	2,3	6,3			4,6	25,1					1,72			
K5	n-Butanol	2,3	6,3			4,6				25,11		1,72			
K6	Alcohol p-arílico	2,3	6,3			4,6		25,11				1,72			
K7	Diacetona-alcohol	2,3	6,3			4,6			25,11			1,72			
K8	Butilglicol	2,3	6,3	25		4,6						1,72			
K9	NMP	2,3	6,3			4,6						1,72			25,1
K10	MAK	2,3	31,4			4,6						1,72			

ES 2 500 090 T3

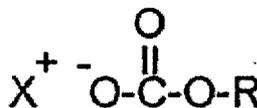
Se siguió el desarrollo de la viscosidad en un tubo cerrado y se representa a continuación (tiempo en minutos, viscosidad en centipoises). Puede observarse que la presencia de alcoholes primarios adicionales tales como etanol, n-butanol, alcohol n-amílico y butilglicol es claramente ventajosa en la reducción de la acumulación de la viscosidad con respecto al uso de otros disolventes, a pesar de que todas las formulaciones ya tenían un nivel de 2 en peso de metanol que provenía de la disolución de catalizador.

5

	K1		K2		K3		K4		K5
TIEMPO	Viscosi- dad								
0	22	0	22	0	32	0	92,5	0	41
53	22	43	22	34	32	20	92,5	70	41
118	22	108	22	100	32	85	100	143	41
190	22	180	22	172	32	157	100	198	41
246	22	237	22	228	41	217	100	257	41
309	22	300	27	288	50	277	112,5	324	41
375	27	366	27	354	50	343	112,5	393	41
445	27	435	27	423	50	421	112,5	1365	65
1417	57,5	1408	27	1395	132,5	1386	132,5	1561	65
1607	85	1598	27	1591	132,5	1575	152,5	1687	75
1732	85	1723	27	1715	152,5	1701	152,5	1821	75
1868	100	1859	27	1851	182,5	1837	152,5	2792	85
2841	275	2832	41	2824	330	2811	200	3005	85
3050	435	3042	41	3034	400	3020	200		
	K6		K7		K8		K9		K10
TIEMPO	Viscosi- dad								
0	50	0	75	0	65	0	85	0	27
54	50	48	75	76	65	51	140	42	27
126	50	120	75	135	65	110	225	95	27
182	50	178	75	195	65	170	330	155	27
241	50	238	85	261	65	236	880	221	27
307	50	305	85	339	75			291	32
377	50	382	85	1305	85			1264	112,5
1351	85	1348	132,5	1496	85			1460	112,5
1547	85	1539	140	1625	92,5			1589	132,5
1673	85	1667	152,5	1755	92,5			1719	132,5
1807	85	1799	152,5	2731	112,5			2695	330
2782	112,5	2774	200	2940	112,5			2904	470
2991	112,5	2983	212,5						

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento de polímero reticulable que comprende al menos un componente reticulable que puede reticularse con un catalizador de base y un catalizador de reticulación de base latente, composición reticulable que tiene un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación) y en la que el catalizador de base latente es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1

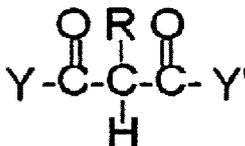


Fórmula 1

en la que X^+ representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo y en la que el catalizador de base latente, al secarse, la sal de carbonato se descompone liberando dióxido de carbono para producir una base fuerte que cataliza la reticulación del al menos un componente reticulable.

2. Composición reticulable según la reivindicación 1, en la que el al menos un componente reticulable comprende componentes reactivos A y B, que comprenden cada uno al menos 2 grupos reactivos en la que los al menos 2 grupos reactivos del componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos del componente B son grupos insaturados activados (C=C) para lograr la reticulación mediante reacción de adición de Michael auténtica (RMA) tras el desbloqueo del catalizador de base latente C mediante evaporación de dióxido de carbono.

3. Composición reticulable según la reivindicación 2, en la que el componente A comprende uno o más grupos CH activados que tienen una estructura según la fórmula 2:



Fórmula 2

en la que R es hidrógeno o un sustituyente alquilo, aralquilo o arilo e Y e Y' son grupos sustituyentes iguales o diferentes, preferiblemente alquilo, aralquilo o arilo (R^*), o alcoxilo ($-OR^*$) o en la que el $-C(=O)-Y$ y/o $-C(=O)-Y'$ se sustituye por CN o fenilo, preferiblemente en la que el grupo C-H activado en el componente A es un malonato (Y e Y' son $-OR^*$) o acetoacetato (Y es $-OR^*$ e Y' es $-R^*$).

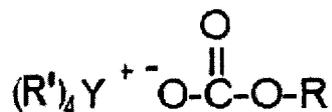
4. Composición reticulable según las reivindicaciones 2 - 3, en la que el componente A es un compuesto que comprende un promedio de 2 a 20, preferiblemente un polímero que comprende de 4 a 10 funciones C-H activas por molécula, en la que el polímero es preferiblemente un poliéster, poliuretano, compuesto acrílico o policarbonato o una mezcla/híbrido de éstos.

5. Composición reticulable según las reivindicaciones 2 - 4, en la que el componente B comprende un grupo funcional maleato o acrilóilo insaturado, preferiblemente acrilóilo.

6. Composición reticulable según la reivindicación 2 - 5, en la que la razón del número de protones ácidos reactivos activados (C-H) en el componente A con respecto al número de grupos insaturados activados (C=C) en el componente B está en el intervalo de entre 10 y 0,1, más preferiblemente entre 5 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 2 y 0,5, lo más preferiblemente entre 1,5 y 0,8.

7. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 6, en la que el catalizador de reticulación latente se usa en una cantidad que oscila entre 0,001 y 0,3 meq/g de sólidos, preferiblemente entre 0,01 y 0,2 meq/g de sólidos, más preferiblemente entre 0,02 y 0,1 meq/g de sólidos (meq/g de sólidos definido como moles de base latente con respecto al peso seco total de la composición reticulable).

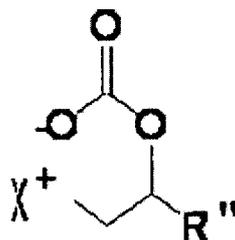
8. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 7, en la que el catión en el catalizador de reticulación latente es una sal de carbonato de fosfonio o amonio cuaternario según la fórmula 3,



Fórmula 3

en la que Y representa N o P, y en la que cada R' puede ser un grupo alquilo, arilo o aralquilo igual o diferente, R puede ser hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo, en la que R y R' pueden estar unidos mediante puente para formar una estructura cíclica o R y/o R' pueden ser un polímero.

9. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 8, en la que el catalizador de reticulación latente es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 4,



Fórmula 4

en la que R'' puede ser hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo o un oligómero o polímero.

10. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 9, en la que el catalizador puede obtenerse cuaternizando un polímero, preferiblemente un poliacrilato, que comprende una amina terciaria colgante, preferiblemente metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, con un carbonato de dialquilo para formar un carbonato de amonio cuaternario según la fórmula 1, 3 ó 4.
11. Composición reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 2 - 9, en la que el componente A comprende malonato (Y e Y' son -OR en la fórmula 2) y el 0,1 - 10% en peso, preferiblemente el 0,1-5, más preferiblemente el 0,2-3 y lo más preferiblemente el 0,5-1,5% en peso de agua (con respecto al peso total de la composición de recubrimiento).
12. Composición reticulable según las reivindicaciones 2 - 11, en la que la composición reticulable comprende, además del componente A, un segundo componente A2 que comprende protones ácidos reactivos, preferiblemente un segundo componente que comprende protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados, en la que A2 tiene una acidez superior al componente A y también es reactivo frente al componente B con una reacción de RMA, en la que preferiblemente el pKa del componente A2 es entre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades inferior al pKa del componente A.
13. Composición reticulable según la reivindicación 12, en la que la cantidad de C-H activados en grupos funcionales metino o metileno que tienen el pKa inferior (A2) es de entre el 0,1 y el 50, preferiblemente entre el 1 y el 35 y más preferiblemente entre el 2 y el 20% en moles (de los moles totales de C-H activado en grupos funcionales metino o metileno).
14. Composición reticulable según la reivindicación 12, en la que el componente A es un componente que contiene malonato y el componente A2 es un componente que contiene acetoacetato o acetilacetona.
15. Composición reticulable según la reivindicación 1 - 14, en la que al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol, preferiblemente un alcohol primario, preferiblemente un monoalcohol que tiene de 1 a 20, preferiblemente 1-10, más preferiblemente 1-6 átomos de carbono.
16. Composición reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 15, que comprende
- un compuesto funcional de acrilato insaturado como componente B,
 - un compuesto que contiene malonato como componente A1,

c. opcionalmente componente A2 que comprende grupos acetoacetato o acetilacetona que tienen el 0,1-50% en moles de CH activados con respecto a los C-H activados totales en grupos funcionales metino o metileno en los componentes A y A2)

5

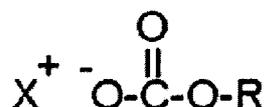
- en la que la razón del número de protones ácidos activados en el componente A + A2 con respecto al número de grupos insaturados activados en el componente B está en el intervalo de entre 0,5 y 2,0,

10

d. composición reticulable que tiene un contenido en sólidos de preferiblemente al menos el 55% en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación),

e. opcionalmente 0,001 - 0,3 meq/g de sólidos (moles de carbonato con respecto al peso seco total de la composición reticulable) de catalizador de reticulación de base latente C que es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1

15



Fórmula 1

20

en la que X representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, un grupo alquilo o aralquilo,

f. opcionalmente el 0,1 - 5% en peso agua (con respecto al peso total de la composición de recubrimiento),

25

g. opcionalmente un disolvente de alcohol en una cantidad de desde al menos el 1%, preferiblemente el 1,5%, más preferiblemente el 2, más preferiblemente el 5% y preferiblemente como máximo el 50% (% en peso con respecto al peso total de la composición de reticulación),

h. otro(s) disolvente(s) opcional(es).

30

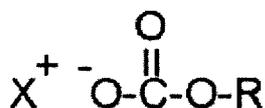
17. Composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 16, en la que la composición de recubrimiento tiene un contenido en sólidos de entre el 55 y el 100 y del 0 al 45% en peso de diluyente que tiene un tiempo de secado al tacto a temperatura ambiente de entre 5 y 120 min, preferiblemente de 5 a 60 min y un tiempo de gelificación de al menos 3 horas, preferiblemente al menos 6, lo más preferible al menos 9 horas a temperatura ambiente, como aglutinante y aditivos de recubrimiento opcionales como aglutinantes y cargas.

35

18. Composición de catalizador para su uso como catalizador de reticulación de base latente en una composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 16, que comprende

40

a. un catalizador de sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



Fórmula 1

45

en la que X⁺ representa a catión no ácido y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo, en una cantidad de al menos 0,01, preferiblemente al menos 0,2, más preferiblemente al menos 0,4 meq/g de composición de cat., que comprende además una o más de las características b) a e);

50

b. en la que el catalizador es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 3,

c. en la que R en la fórmula 1 ó 3 es un grupo alquilo, arilo o aralquilo,

d. que comprende además un compuesto II adicional con la fórmula RO-C(=O)O-R en la que R es grupo alquilo, arilo o aralquilo y en la que la razón molar de compuesto II con respecto a los moles de sal de carbonato sustituido en el catalizador de base latente es de 0,01 - 50,

55

e. que comprende además agua en una cantidad de entre el 0,1 - 80% en peso, preferiblemente del 1 -

50% en peso con respecto al peso total de la composición de catalizador,

f. que comprende opcionalmente además un disolvente orgánico, al menos parte del cual es un alcohol,

5 g. que comprende opcionalmente además un exceso de dióxido de carbono disuelto en la composición de catalizador.

10 19. Uso de una composición de catalizador según la reivindicación 20 en una composición de recubrimiento de curado a baja temperatura en el que la temperatura de curado es de entre 0 y 80°C, preferiblemente de 5 a 60°C, lo más preferiblemente de entre 5 y 30°C.

15 20. Uso de un exceso de CO₂ para prolongar la vida útil de una composición reticulable que comprende añadir un exceso de CO₂, preferiblemente en forma de nieve carbónica, a la composición reticulable según las reivindicaciones 1-16, la composición de recubrimiento según la reivindicación 17 o la composición de catalizador según la reivindicación 18.