

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 930**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2011 PCT/EP2011/055464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2011 WO11124664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 11712593 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2556106**

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:

13.02.2017

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 2 600 930 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 preferiblemente un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso (peso seco después de la reticulación en relación con el peso total de la composición de reticulación). La invención se refiere en particular a una composición reticulable mediante reacción de adición de Michael real (RMA) en la que un componente con al menos 2 grupos insaturados activados y un
10 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, una composición de catalizador novedosa y al uso de dicha composición de catalizador según la invención como un catalizador de reticulación de base latente en composiciones de recubrimiento, preferiblemente en composiciones reticulables mediante RMA.

15 La composición reticulable es un sistema de 2 componentes, 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 pueden usarse sólo relativamente poco tiempo antes de que el grado de la acumulación de viscosidad sea tal que la composición ya no pueda usarse bien. Este tiempo de uso efectivo se denomina tiempo de empleo útil. Se usa un catalizador de reticulación latente para aumentar este tiempo de empleo útil, mientras que se permite un secado rápido. Un catalizador latente se vuelve activo predominantemente sólo 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 medioambiental, y/o exposición del pintor a vapores de disolvente dañinos.

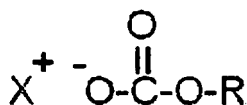
25 Un reto principal en el desarrollo de sistemas de recubrimiento, especialmente los que se curan a temperaturas de bajas a moderadas, es lograr un buen equilibrio entre, por un lado, reticulación rápida durante la aplicación (también denominada "curado" o "secado") y, por otro lado, mantener largos tiempos de empleo útil, es decir, la capacidad de trabajar con la pintura sin problemas durante una cantidad de tiempo razonable después de la preparación, al menos una hora, pero preferiblemente mucho más. Para los sistemas con alto contenido en sólidos que contienen menos disolvente a evaporar tras la aplicación, este reto es significativamente mayor que para sistemas con bajo o medio contenido en sólidos 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 tiempo de empleo útil que permitan al aplicador colocar la composición de pintura sobre un sustrato de manera bien controlada. Los requerimientos de viscosidad y bajo contenido de disolvente para sistemas con alto contenido en sólidos obligan al diseñador de resinas a seleccionar resinas de menor peso molecular y/o menores temperaturas de transición vítrea que requerirán más reacción con un agente de reticulación para elevar la Tg del sistema a niveles que corresponden a una película seca, en el caso de pinturas con alto contenido en sólidos. Cuanto menor sea la cantidad de disolvente usada se crearán menos efectos de "secado físico" de la película
40 (endurecimiento físico/plastización 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 la pintura al recubrimiento aplicado es menor, ya que el aumento de la concentración de los grupos reactivos a través de la pérdida de disolvente es menos útil. Todos estos fenómenos se suman al problema de que para sistemas con alto contenido en sólidos, es muy difícil de lograr una combinación de secado rápido y largo tiempo de empleo útil, y mucho más que
45 en el caso de sistemas con medio o bajo contenido en sólidos.

El documento GB 2 405149 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 carbonato de amonio que comprenden NH_4^+ ácido, para tratar la carga. Con el fin de reducir o prevenir el endurecimiento de crepé, el catalizador de reticulación para la reticulación del elastómero de organosiloxano es un catalizador de organoperóxido.

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 poli(alquilenimina) y un tensioactivo aniónico para la estabilización frente a la gelificación. La composición se somete a reticulación con formación de película y a secado mediante la reacción de los grupos acetoacetato y los grupos enamina en dichos polímeros. Opcionalmente, puede usarse un agente de reticulación como metacrilato de alilo. Adicionalmente, el pH puede ajustarse mediante adición de un tampón ácido, por ejemplo, sales de amonio tal como bicarbonato de amonio en el que el catión amonio (NH_4^+) es ácido.

60 El documento WO 2008/070022 describe un método para producir una espuma de poliolefina reticulada que comprende inyectar un silano de vinilo en la poliolefina para producir la poliolefina reticulable mediante hidrólisis y condensación y mezclar esto con un agente de expansión para crear gas para producir la espuma. El agente de expansión puede ser un bicarbonato de sodio o 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 organotina y un antioxidante.

- 5 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 la (ciclo)condensación de compuestos de isocianato usando catalizadores de ciclotrimerización de tipo aniónico. Pueden usarse carbonatos como catalizadores de ciclotrimerización entre varios otros catalizadores de ciclocondensación para la ciclocondensación de isocianatos. El documento no se refiere a una composición reticulable en la que los componentes latentes son reticulables mediante un catalizador de base latente que comprende un catión no ácido y un carbonato sustituido según la reivindicación.
- 10 El documento WO 99/14279 describe composiciones de polímero a base de agua con baja espuma estables que se estabilizan frente a la gelificación tras la adición de una poli(alquilenimina), 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.
- 15 El problema descrito anteriormente se ha abordado por Noomen en Progress in Organic Coatings 32 (1997) 137-14 que describe el uso de adición de Michael catalizada por base latente como reacción de reticulación para composiciones de recubrimiento de polímero con alto contenido en sólidos de 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 epoxi. Aunque tales catalizadores de la técnica anterior pueden mostrar un comportamiento de curado bastante aceptable en las películas de RMA, los cortos tiempos de empleo útil son demasiado limitados para conseguir tiempos de aplicación aceptables para la compactación con rodillo, aplicación con brocha y pulverización de los recubrimientos o la velocidad de secado a menores temperaturas de curado es demasiado baja.
- 20
- 25 Noomen describe además que, aunque las propiedades de película (tal como durabilidad cuando se usan poliésteres de malonato) parecían prometedoras, todavía existían graves limitaciones con esta composición de recubrimiento, en particular en el campo de recubrimientos con alto contenido en sólidos, ya que el curado en condiciones de secado ambiental y forzado reveló la inhibición, que de manera especulativa se asigna a la interacción del dióxido de carbono del aire con la base fuerte que da como resultado una superficie de recubrimiento pegajosa o inhibición mediante la interacción con los grupos ácidos del sustrato que da como resultado un bajo grado de curación o una menor adhesión. Esto se superó aumentando la cantidad de catalizador pero esto dio como resultado un tiempo de empleo útil demasiado corto, inaceptable, especialmente cuando se usan formulaciones con alto contenido en sólidos y en aplicaciones a baja temperatura tales como acabado nuevo de coches con barnices, capas de acabado pigmentadas marinas, protectores y de aviación, recubrimientos de madera, etc. Otro problema era a menudo el amarilleamiento del recubrimiento inducido especialmente en condiciones de secado en horno.
- 30
- 35 El documento EP0448154 (también de Noomen) describe el uso de determinados ácidos carboxílicos como agente de bloqueo para un catalizador básico fuerte. Aunque puede lograrse un tiempo de empleo útil más largo, 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 secado en profundidad bajo especialmente en condiciones ambientales. El catalizador de la técnica anterior no proporciona tiempos de empleo útil 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 era aplicable a altas temperaturas.
- 40
- 45 Por tanto todavía existe una necesidad de composiciones reticulables que tienen un alto contenido en sólidos que comprenden componentes reticulables, preferiblemente polímeros reticulables mediante RMA, y un catalizador de reticulación de base latente que proporciona un buen equilibrio de tiempo de empleo útil/secado, en particular un tiempo de empleo útil factible y un buen comportamiento de secado también a temperaturas más bajas en composiciones de recubrimiento.
- 50
- 55 También se desean composiciones reticulables que comprenden un catalizador que puede curarse de manera sencilla en condiciones ambientales al contrario que, por ejemplo, composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolaterales, conocidos a partir de T. Jung *et al* Farbe und Lacke, Octubre de 2003. Tales catalizadores de amina fotolaterales que no generan una base fuerte con radiación de UV, no son adecuados para el recubrimiento de sustratos irregulares más complejos en los que la luz visible o UV no puede alcanzar partes de las superficies.
- 60 Según la invención, se proporciona una composición reticulable que comprende componentes reactivos A y B comprendiendo cada uno al menos 2 grupos reactivos en los que los al menos 2 grupos reactivos de componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos de componente B son grupos insaturados activados (C=C) para lograr la reticulación mediante adición de Michael real (RMA) en la que el componente A es un componente que contiene malonato y en la que los componentes A y B reaccionan tras desbloquear el catalizador de base latente C mediante la evaporación de dióxido de carbono, catalizador de reticulación de base latente que es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1
- 65



Fórmula 1

5 en la que X^+ representa un catión no ácido y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo. El grupo R puede estar sustituido o no sustituido, pero si está sustituido entonces no debe comprender sustituyentes que interfieren sustancialmente con la reacción de reticulación como se conoce y puede establecerse fácilmente por el experto. En particular, sustituyentes ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos, están presentes preferiblemente sólo en cantidades no sustanciales y lo más preferiblemente no están incluidos. Esto se aplica de manera similar a
10 sustituyentes en el componente reticulable y al catión X.

El catalizador C es un catalizador de base latente ya que, al secarse, la sal de carbonato se descompone liberando dióxido de carbono para producir una base fuerte; o bien un hidróxido o bien una base alcoxilo o aralquioxilo. En un recipiente, en particular en un recipiente cerrado, la descomposición se produce sólo lentamente, ya que el CO_2 no puede escapar para desplazar los equilibrios de reacción a la finalización, que da como resultado un buen (largo) tiempo de empleo útil, mientras que durante el secado de la composición reticulable cuando se aplica como una capa de recubrimiento, la base se regenera rápidamente lo que da como resultado una buena velocidad de curado tras el escape del CO_2 del gran área superficial creada. Se encontró que la composición reticulable tiene incluso a un contenido en sólidos muy alto un largo tiempo de empleo 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 mayores cantidades de catalizadores sin afectar significativamente el tiempo de empleo útil y por lo tanto la composición reticulable pueda usarse en aplicaciones en recipiente del recubrimiento mediante aplicación con brocha o compactación con rodillo o pulverización. Una ventaja adicional es la ausencia de cualquier amarilleamiento incluso en condiciones de secado en horno a alta temperatura.

25 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 buen equilibrio de tiempo de empleo útil largo en tales composiciones de recubrimiento de polímero con alto contenido en sólidos al mismo tiempo que 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, el 65 o incluso más del 70 o más del 75% en peso (peso seco después de la reticulación en relación con el peso total de la composición de reticulación). Se observa que el contenido en sólidos se refiere a la composición de reticulación sin incluir cargas particuladas o pigmentos que pueden añadirse en una fase posterior, por ejemplo, cuando se preparar una composición de recubrimiento.

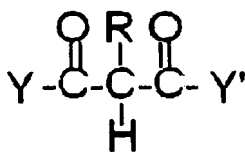
35 Los componentes A y B son moléculas y los grupos funcionales son los protones ácidos C-H y grupos insaturados C=C en dichas moléculas. La funcionalidad reactiva de un componente se define como el número promedio de grupos funcionales por molécula de ese componente. En un sistema en el que los componentes 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.

45 El uno o más componentes reactivos A y B y catalizador C están presentes más convenientemente 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 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 oligómeros o polímeros.

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

55 Componente A: Componentes que contienen grupos metino o metileno activados (CH)

Los componentes A que comprenden un grupo C-H activado tienen 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 el -C(=O)-Y y/o -C(=O)-Y' se sustituye por CN o arilo, preferiblemente no más de un fenilo. Y o Y' puede ser amida, pero preferiblemente no ambos. Según la invención reivindicada, el componente A es un malonato (Y e Y' son -OR*), preferiblemente un polímero que contiene malonato, preferiblemente un poliéster, poliuretano, compuesto acrílico o policarbonato. También son posibles mezclas o híbridos de estos tipos de polímero.

10 El componente A es un compuesto que contiene malonato significa que, preferiblemente en la composición reticulable, la mayoría de los grupos C-H activados son 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
15 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 no de malonato.

20 Las ventajas de la invención se ponen particularmente de manifiesto en composiciones críticamente difíciles que comprenden no sólo un alto contenido en sólidos sino que también se dirigen a una alta densidad de reticulación, con concentraciones y funcionalidades de grupos funcionales relativamente altas, por ejemplo en el caso de que el componente A sea un compuesto, en particular un oligómero o polímero, que comprende un promedio de 2 a 30, preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente 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 está sustituido
25 entonces evidentemente no debe comprender sustituyentes que interfieran sustancialmente con la reacción de reticulación.

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

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

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

Los componentes especialmente preferidos que contienen grupos malonato para su uso con la presente invención son los ésteres, éteres, uretanos y ésteres epoxídicos oligoméricos o poliméricos que contienen grupos malonato
60 que contienen de 1-50, más preferiblemente de 2-10, grupos malonato por molécula. En la práctica se prefieren

poliésteres y poliuretanos. También se prefiere que tales componentes que contienen grupos malonato tengan un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 5000, más preferiblemente 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. Pueden usarse malonatos monoméricos adicionalmente como diluyentes reactivos.

Los componentes que contienen grupos acetoacetato adecuados son ésteres acetoacéticos tal como se dan a conocer en el documento US2759913 (columna 8, líneas 53-54), componentes de diacetoacetato tal como se dan a conocer en el documento US4217396 (columna 2, línea 65 a columna 3, línea 27), y componentes oligoméricos y poliméricos que contienen grupos acetoacetato tal como se dan 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 grupos acetoacetato.

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

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

Los componentes que contienen tanto grupos malonato como acetoacetato en la misma molécula también son adecuados. Adicionalmente, las mezclas físicas de componentes que contienen grupos malonato y acetoacetato son adecuadas. Pueden usarse acetoacetatos de alquilo adicionalmente como diluyentes reactivos.

De nuevo tal como se muestra a modo de ejemplo por las referencias incorporadas anteriormente, estos y otros componentes que contienen grupos 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 necesitan más explicación en el presente documento.

Componente B: Componentes que contienen grupos insaturados activados

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. Ejemplos representativos de tales componentes se dan a conocer en los documentos US2759913 (columna 6, línea 35 a columna 7, línea 45), DE-PS-835809 (columna 3, líneas 16-41), US4871822 (columna 2, línea 14 a columna 4, línea 14), US4602061 (columna 3, línea 14 a columna 4, línea 14), US4408018 (columna 2, líneas 19-68) y 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. Ejemplos especialmente preferidos incluyen diacrilato hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilolpropano. Aparte de los ésteres acrilóilicos una clase de componentes B adecuados son acrilamidas.

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

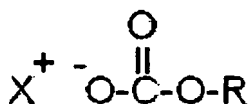
Como tercer ejemplo preferido pueden mencionarse resinas tales como poliésteres, poliuretanos, poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos insaturados activados colgantes. Estos incluyen, por ejemplo, acrilatos de uretano obtenido mediante la reacción de un poliisocianato con un éster acrílico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

Los componentes B que contienen grupos insaturados activados más preferidos son los componentes con

funcionalidad acrilóilo insaturado. También se prefiere especialmente que el índice de acidez de los componentes que contienen grupos insaturados activados sea suficientemente bajo para no alterar sustancialmente la actividad del catalizador, de modo que sea preferiblemente menos de aproximadamente 2, lo más preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g. Tal como se muestra a modo de ejemplo por las referencias incorporadas anteriormente, estos y otros componentes que contienen grupos insaturados activados, y sus métodos de producción, los conocen generalmente los expertos en la técnica, y no necesitan más explicación en el presente documento. Preferiblemente la funcionalidad es de 2-20, el peso equivalente (EQW: peso molecular promedio por grupo funcional reactivo) es 100-2000, y el peso molecular promedio en número es preferiblemente de Mn 200-5000.

10 Componente C: El catalizador de base latente

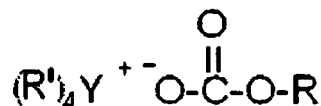
El catalizador de base latente es generalmente una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



15 Fórmula 1

en la que X⁺ representa un catión y en la que R es hidrógeno, grupo alquilo o aralquilo. El catión debe ser no ácido de modo que no interfiere con el catalizador de base y puede ser, por ejemplo, metal alcalino o alcalinotérreo, en particular litio, sodio o potasio, pero es preferiblemente un ion fosfonio o amonio cuaternario según la fórmula 3,

20



Fórmula 3

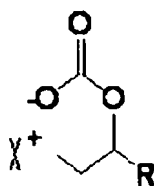
en la que Y representa N o P, y en la que cada R' puede ser el mismo o diferentes grupos alquilo, arilo o aralquilo, R puede ser hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo, en la que R y R' pueden formar un puente para formar una estructura en anillo o R y/o R' pueden ser un polímero. Tal como se describe anteriormente, R y R' pueden estar sustituidos con sustituyentes que no interfieren o no interfieren sustancialmente con la química de reticulación mediante RMA tal como conoce el experto. Preferiblemente, R es un grupo alquilo o aralquilo, lo más preferiblemente R es un alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Estos carbonatos de alquilo simples pueden prepararse fácilmente mediante la reacción de hidróxidos correspondientes con carbonatos de dialquilo o mediante la reacción de aminas terciarias con carbonatos de dialquilo en alcoholes.

25

30

El grupo carbonato y el catión pueden unirse en una molécula, por ejemplo, el catalizador de reticulación latente es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 4

35



Fórmula 4

En otra realización, el grupo R en el catalizador de reticulación latente es un polímero y/o X es un fosfonio o amonio cuaternario en la que un grupo R' es un polímero. Se puede obtener un catalizador de este tipo cuaternizando un polímero, preferiblemente un poliácrilato, 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.

40

45

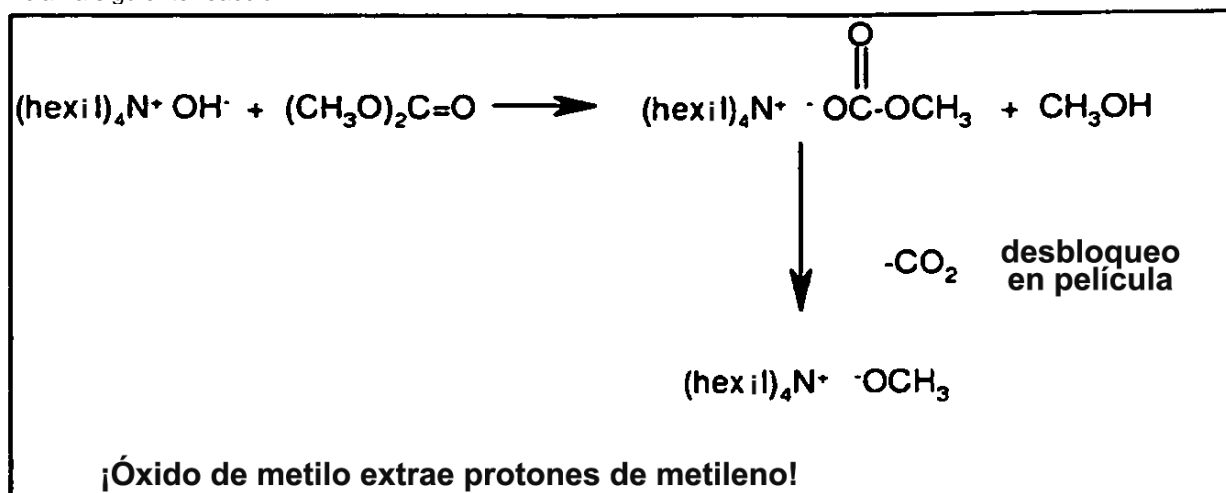
Los componentes de compuesto de amonio cuaternario, tales como carbonato de didecil-dimetilamonio y cloruro de didecildimetilamonio, se conocen bien y se usan por su actividad antimicrobiana y conservación de madera. La preparación de los carbonatos de amonio cuaternario se conoce bien en la técnica. 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 alto rendimiento a partir de aminas terciarias, metanol, y al menos uno de un carbonato cíclico, un poliéster alifático, y un éster, y su conversión

50

posterior a bicarbonatos de amonio cuaternario, carbonatos de amonio cuaternario o ambos en una reacción en un solo recipiente.

5 La cuaternización de trialkilamina con carbonato de dialquilo o carbonato cíclico da componentes de fórmula 1 a una alta temperatura en condiciones autogéneas. Los polímeros que contienen grupos amina terciaria también pueden cuaternizarse, 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 poliácridatos ofrece un medio para conseguir polímeros que contienen aminas terciarias adecuadas para la cuaternización con carbonato de dimetilo. Muchos otros son posibles tales como resinas que contienen epoxi
10 modificadas con aminas secundarias o productos que contienen isocianato tratados, por ejemplo, con 2-dimetilaminoetanol. Los procedimientos de la técnica anterior y un procedimiento novedoso descritos se incorporan en el presente documento por referencia.

15 Una manera preferida de sintetizar el catalizador es mediante la 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 medios de valoración con una valoración con HCl acuoso: para el catalizador bloqueado se encuentra un punto de equivalencia a un pH menor. El esquema a continuación ilustra para una realización de la invención la síntesis de un catalizador
20 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 metino o metileno activado que, como anión nucleófilo, se añade posteriormente al doble enlace del grupo insaturado activado y extrae un protón de otro metileno ácido para iniciar la siguiente reacción.



25 Se ha encontrado que el tiempo de empleo útil (definido como el tiempo requerido para duplicar la viscosidad) o el tiempo de gelificación (es decir, el tiempo para conseguir una formulación no fluida) es mayor cuando los carbonatos de alquilo de amonio cuaternario de 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 los R restantes al menos 2 carbonos. Pueden obtenerse buenos resultados generalmente si los grupos R en el catión cuaternario comprenden 4 - 18
30 átomos de carbono. Sorprendentemente también se obtuvieron buenos resultados con grupos alquilo más largos en los que el catión comprende al menos dos, preferiblemente tres o, más preferiblemente, todos los cuatro grupos R' con entre 5 y 18 átomos de carbono y los grupos R' restantes comprenden 1 - 18 átomos de carbono. Carbonato de metilo y tetrahexilamonio, carbonato de metilo y tetradecil-(es decir, C-14)-trihexilamonio y carbonato de metilo y tetradecilamonio, por ejemplo, proporcionaron tiempos de empleo útil más largos 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 de fosfonio o amonio cuaternario proporcionan una buena compatibilidad del catalizador con el aglutinante de polímero y disolventes orgánicos así como un buen
35 tiempo de empleo útil.

40 Se obtuvieron buenos resultados con bicarbonato de tetrahexilamonio. Se encontró que bicarbonato de tetrahexilamonio muestra un equilibrio de tiempo de empleo 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 lo tanto, los sustituyentes voluminosos en el nitrógeno son más importantes en la determinación del tiempo de empleo útil que el tipo de carbonato. El trabajo experimental de los inventores ha
45 mostrado que se obtuvo muy buen tiempo de empleo útil/comportamiento de secado y compatibilidad con 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 buenos tiempos de empleo útil cuando al menos 1 radical R en la fórmula 1 es un polímero tales como poliácridatos que contienen MADAM cuaternizados con

carbonato de dimetilo.

La composición reticulable:

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

15 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 que está 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 a través de una adición de Michael, en la que el grupo activado CH 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 activado (CH). Esto sólo es el caso para las combinaciones A/B en las que ambos protones son reactivos; en el caso de un sistema que comprende grupos acrílico/malonato reactivos, pueden reaccionar 2 protones del grupo malonato. Para el curado con maleatos, este no es el caso; el segundo C-H ya no es reactivo una vez que se ha añadido un maleato.

25 Además, se prefiere que el catalizador de reticulación latente se utilice 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 mmoles de base latente en relación con el peso seco total de la composición reticulable, sin contar cargas particuladas o pigmentos).

30 Se encontró sorprendentemente que puede lograrse un tiempo de empleo útil significativamente mejor en una composición en la que el componente A es un malonato (Y e Y' son -OR en la fórmula 2) y composición que comprende además el 0,1 - 10% en peso, preferiblemente el 0,1 - 5, más preferiblemente el 0,2 - 3 y lo más preferiblemente el 0,5 - 2% en peso de agua (en relación con el peso total de la composición de recubrimiento). Preferiblemente, la cantidad de agua se elige en una cantidad eficaz para aumentar el tiempo de gelificación con 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. Es altamente sorprendente que puede obtenerse tal mejora mediante cantidades tan pequeñas de agua.

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

45 Una mejora de la vida útil de almacenamiento de la disolución de catalizador usada puede obtenerse si el catalizador comprende además un compuesto RO-C(=O)O-R en el que R es preferiblemente el mismo que el R del catalizador en la fórmula 1, 3 ó 4, en el que preferiblemente la razón molar de II con respecto a los moles de carbonato en el catalizador es de 0,01 - 50, en el que agua y componente II están presentes en una cantidad de más del 1% en moles con respecto al catalizador. Se cree que la presencia del compuesto ROC(=O)OR en la composición reticulable permite la regeneración del catalizador bloqueado cuando se produce una pérdida de CO₂ prematura.

50 Se encontró que el tiempo abierto puede mejorarse cuando una composición reticulable que comprende los componentes A y B tal como se describió anteriormente comprende, además del componente de malonato A, un segundo componente A2 que también comprende protones ácidos reactivos pero que tiene una acidez mayor que el componente A y que preferiblemente también es reactivo frente al componente B. Se encontró que esto se aplica generalmente a composiciones reticulables 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 de malonato A, un segundo componente A2 que también comprende protones ácidos reactivos pero que tiene una acidez mayor que el componente A y que también es reactivo frente al componente B.

55 Preferiblemente, la composición reticulable comprende, además del componente de malonato A, un segundo componente ácido C-H A2 con una mayor acidez que la del componente A que también es reactivo frente al componente B con una reacción de RMA. El componente A2 también puede unirse opcionalmente 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 aspecto mejorado, en particular menos arrugamiento y formación de piel durante el curado. Esto también puede prolongar el tiempo de empleo útil en algunas formulaciones. Las ventajas mencionadas anteriormente de la presencia de un segundo componente ácido C-H A2 más ácido también pueden obtenerse en sistemas de RMA con sistemas de catalizador diferentes de catalizadores de base latente según la invención, por ejemplo en combinación con el catalizador de base latente descrito en la técnica anterior descrito anteriormente, en particular también por Noomen. Todos estos beneficios se obtienen sacrificando sólo un tiempo limitado en secado de superficie, que es extremadamente rápido en cualquier caso en particular para las composiciones de RMA de esta invención.

Sin querer restringirse a la teoría, se cree que la extracción de protones de los grupos metileno o metino ácidos en el componente A de RMA no se produce sustancialmente hasta que se han gastado los protones del segundo componente A2 de RMA, lo que sucede muy lentamente en el recipiente y más rápido tras la activación del catalizador en la película de secado y curado. Se cree que la reactividad de los aniones del componente A2 es menor que la de los aniones del componente A. Una vez que los C-H de los componentes moderadores A2 han reaccionado con el componente B, el componente principal A se desprotonará y comenzará la reacción con el componente B y la reticulación y endurecimiento comienzan y proceden rápidamente, sustancialmente sin estar influidos por la presencia inicial del componente A2, solo pospuestos por un tiempo de inhibición ajustable. Toda la base del catalizador vuelve a estar disponible en el secado completo para la desprotonación del componente A.

Preferiblemente, en esta realización A es malonato y A2 es un componente según la fórmula 2 que tiene una mayor acidez mediante la elección de un R diferente y/o de un Y y/o Y' diferente. La diferencia en acidez de los dos componentes ácidos C-H A y A2 se elige preferiblemente de modo que el pKa del componente A2 esté entre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades menor que el 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.

Generalmente pueden obtenerse buenos resultados cuando la cantidad de grupos funcionales metino o metileno activados que tienen el pKa menor (A2) es de entre el 0,1 y el 50% en moles, preferiblemente entre el 1 y el 40% en moles y más preferiblemente entre el 2 y el 30% 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 inferior a la funcionalidad C-H de A, 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 activo por molécula.

Lo más preferiblemente, los componentes A y A2 están presentes como una mezcla de un 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).

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. Sin embargo, los inventores encontraron que puede lograrse una ventaja particular e inesperada en el desarrollo de dureza y el tiempo abierto 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 2, más preferiblemente el 3, lo más preferiblemente al menos el 5, incluso más preferiblemente al menos el 10% en peso en relación con el 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.

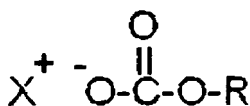
El disolvente de alcohol preferiblemente es uno o más alcoholes primarios, más preferiblemente un monoalcohol que tiene de 1 a 20, preferiblemente 1 - 10, más preferiblemente 1 - 6 átomos de carbono, preferiblemente seleccionados del grupo de etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol n-amílico y glicol butílico. Para estas composiciones preferidas, se encontró sorprendentemente que debido a la presencia del disolvente de alcohol la viscosidad de la composición en un contenedor cerrado sigue siendo muy baja incluso después de 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. Sin embargo, es importante que la viscosidad no aumente rápidamente. Preferiblemente, la viscosidad de la composición después de la adición del catalizador no aumenta más de un factor de 2 dentro del transcurso de 4 horas, preferiblemente 6 horas, más preferiblemente 8 horas y lo más preferiblemente 12 horas en un contenedor cerrado a temperatura ambiente. Metanol es menos preferido debido a los riesgos para la salud, medioambientales y de seguridad.

Las muchas ventajas de la invención de un tiempo de empleo útil más largo 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 por debajo del 55% en peso. En particular la invención también se refiere a una composición reticulable que comprende componentes reactivos A y B comprendiendo cada uno al menos 2 grupos reactivos en los que los al menos 2 grupos reactivos de componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos de componente B son grupos insaturados

activados (C=C) para lograr la reticulación mediante adición de Michael real (RMA) en la que el componente A es un componente que contiene malonato y en la que los componentes A y B reaccionan tras desbloquear el catalizador de base latente C mediante la evaporación de dióxido de carbono, catalizador de reticulación de base latente que es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1

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

- a) un compuesto que contiene malonato como componente A,
- b) un compuesto con funcionalidad acrilóilo insaturado como componente B,
- c) opcionalmente componente A2 que comprende grupos acetoacetato o acetilacetona que tienen el 0,1 - 50% en moles de CH activado con respecto al total de C-H activado 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 que está entre 0,5 y 2,0,
- d) composición reticulable que tiene preferiblemente un contenido en sólidos de preferiblemente al menos el 55% en peso (peso seco después de la reticulación en relación con el peso total de la composición de reticulación),
- e) siendo 0,001 - 0,3 meq/g de sólidos (moles de carbonato en relación con el peso seco total de la composición reticulable) de catalizador de reticulación de base latente C 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, un grupo alquilo o aralquilo,

- f) opcionalmente el 0,1 - 5% en peso de agua (en relación con el peso total de la composición de recubrimiento),
- g) opcionalmente un disolvente que comprende alcohol.

La composición de recubrimiento:

La invención se refiere además a una composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según la invención como un aglutinante y aditivos de recubrimiento habituales opcionales. La composición de recubrimiento preferiblemente tiene 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 a temperatura ambiente. La composición de recubrimiento tiene bajo contenido en COV y excelentes propiedades, en particular buen equilibrio de tiempo de empleo útil / secado tal como se describió anteriormente. Tales composiciones de recubrimiento preferiblemente están libres de inhibición, están listas para manipular dentro de un periodo de 8 h y presentan un grado de curado suficiente dentro de un periodo de 7 días dependiendo de las exigencias detalladas de la aplicación exacta.

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. Ejemplos de disolventes orgánicos inertes adecuados incluyen ésteres, cetonas, éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos. 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 un compuesto B en términos de funcionalidad total y ya que son agentes de terminación de cadena no deben estar presentes en cantidades demasiado altas).

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

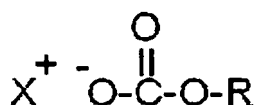
Tal como se mencionó anteriormente, las composiciones de recubrimiento según la presente invención son adecuadas para una variedad de usos de recubrimientos, por ejemplo, como composiciones de pintura,

impregnación, sellado y unión. Una aplicación preferida es como un imprimador, capa de acabado o barniz; las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato de cualquier manera conveniente tal como, por ejemplo, mediante la aplicación con brocha, pulverización o inmersión. Los sustratos adecuados incluyen metales, madera, tablero, plásticos y cuero.

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

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

- a. un catalizador de 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, 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);

- b. en la que el catalizador es una sal de carbonato sustituido según la fórmula 4,
- c. en la que R en la fórmula 1 ó 3 es un grupo alquilo, arilo o aralquilo,
- d. que comprende además un compuesto adicional II con la fórmula RO-C(=O)O-R en la que R es un 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,
- e. que comprende además agua en una cantidad de entre el 0,1 - 80% en peso, preferiblemente el 1 - 50% en peso en relación con el peso total de la composición de catalizador,
- 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.

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

La invención en particular se refiere a una composición de catalizador para su uso como un 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/gramos basándose en el peso total, preferiblemente que comprende además el 0,5 - 70% en peso de agua (en relación con el peso total de la composición de catalizador). Según se describe anteriormente estas composiciones de catalizador novedosas muestran unas propiedades muy útiles como catalizador ácido-base en composiciones de reticulación.

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

La invención también se refiere al uso de una sal de carbonato sustituido de fórmula X⁺-O-C(=O)O-R según la fórmula 1, 3 ó 4 como un catalizador de reticulación de base latente, preferiblemente en composiciones reticulables

mediante RMA, en particular al uso en una composición de recubrimiento con curado a baja temperatura en la que la temperatura de curado está entre 0 y 80°C, preferiblemente de 5 a 60°C, lo más preferiblemente entre 5 y 30°C.

5 La invención se refiere además al uso de exceso de dióxido de carbono solubilizado en la formulación de pintura, por ejemplo suministrado como hielo seco (dióxido de carbono sólido) para prolongar el tiempo de empleo útil de la composición reticulable que comprende añadir hielo seco a la composición reticulable o a la composición de recubrimiento o la composición de catalizador según la invención. Someter a presión la pintura con CO₂ gaseoso sería otro enfoque para este concepto.

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

15 El tiempo de gelificación es el tiempo en el que la muestra se gelifica y ha perdido toda fluidez que se determinó preparando una mezcla de los componentes y el catalizador de base latente, colocando 10 ml de muestra de la mezcla en un contenedor 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 contenedor 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 en el que podría darse la vuelta al contenedor sin flujo de la muestra.

20 Se midieron los tiempos de secado al polvo y secado al tacto según el denominado método TNO con una porción de algodón hidrófilo. El tiempo de secado al polvo significa el tiempo que es necesario para el recubrimiento después de depositar la porción sobre la superficie del recubrimiento y después de dejarlo ahí durante 10 segundos, para no conseguir ningún residuo del algodón hidrófilo pegado a la superficie después de eliminar la porción por soplado. Para el tiempo de secado al tacto se mantiene lo mismo pero ahora se aplica una carga de peso de 1 kg sobre la porción durante 10 segundos.

30 Para medir la resistencia a disolventes, se llevaron a cabo pruebas *in situ* poniendo en contacto la película con una pequeña porción de algodón hidrófilo que se había empapado completamente en disolvente durante 5 minutos. Después de la retirada del algodón hidrófilo, el punto se secó con un pañuelo y se observó visualmente el daño a la película y se clasificó como de 1 a 5. En esta puntuación 1 significa completamente intacto y 5 gravemente afectado.

35 La dureza pendular de Persoz se midió en una habitación aclimatada a 23°C, y una humedad relativa del 55+/-5%. Los pesos moleculares notificados se midieron mediante GPC, y se expresaron en pesos equivalentes de poliestireno. Las viscosidades se midieron con un reómetro AR2000 de TA Instruments, usando una configuración de cono y placa (cono de 4 cm, 1°) a 1 Pa de tensión. El desarrollo de la viscosidad en contenedores cerrados se midió usando un viscosímetro con tubos de burbujeo de Gardner-Holt, y traduciendo los tiempos encontrados a unidades de viscosidad usando relaciones conocidas.

40 A: Síntesis de resinas de metileno activado

A-1: Preparación de poliéster de malonato A-1

45 En un reactor provisto de una columna de destilación cargada con anillos de Raschig se aportaron 192,4 g de 2-butil-2-etil-propanodiol-1,3, 125 g de neopentilglicol, 269,3 g de malonato de dimetilo; 0,58 g de dióxido de dibutilestano 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 eliminó mediante destilación, entonces se añadieron 43 g de o-xileno y se aumentó la temperatura progresivamente hasta 200°C en 4 horas. Después de la eliminación mediante destilación del resto del metanol esperado, se eliminó la mayoría de o-xileno de la masa, con la ayuda de un vacío. El material casi incoloro se enfrió 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 valor 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).

55 A-2: Preparación de poliéster de malonato A-2

60 Siguiendo el procedimiento de B-1, se alimentaron 86,50 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 96,20g de 2-butil-2-etil-propanodiol-1,3, 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. El material casi incoloro resultante se enfrió 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 valor 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.

A-3: Preparación de resina acrílica de acetoacetato A-3

65 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. El matraz está provisto de un embudo de goteo y un enfriador de reflujo. Se coloca el matraz en un baño caliente con aceite a 153°C y se calienta el contenido del matraz bajo nitrógeno hasta la temperatura de reflujo de

5 xileno. La mezcla de monómero/peróxido, 132,5 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM, 0,618 mol)) y 4,5 gramos de Trigonox 42S, se añade gota a gota desde el embudo de goteo al matraz en aproximadamente 6 horas. Durante la reacción el reflujo de xileno se disminuye, lo que se compensa mediante un aumento de la temperatura de aceite hasta 170°C. Después de añadir la cantidad dada de monómero-peróxido el matraz se mantuvo a la temperatura de reacción durante una hora más para completar la reacción. La resina resultante tenía un Mn de 1770, un Mw de 2825, y un contenido en sólidos CS del 83%.

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

10 En un procedimiento similar según se describe 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 se usaron 4,6 g de Trigonox 42S. Se usó Dowanol para diluir hasta un CS del 74%. El compuesto acrílico resultante tenía un Mn de 3550 y un Mw de 5540.

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

20 Se usó un producto intermedio de poliálcool 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 a una MMD con Mn de 2188, un Mw de 4844 y peso equivalente de OH de 800. Se cargaron 1440 gramos de este poliálcool a un matraz de 3 l y se añadieron 720 g de malonato de dietilo junto con una columna rellena y una trampa Dean-Stark sin imprimación. Se calentó la mezcla de reacción lentamente hasta 200°C, para cuando se habían eliminado mediante destilación 75 g de etanol. Se conectó a un 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 CS del 80,1%, un Mn de 2901, y un Mw de 27200, y un peso equivalente de malonato de 966.

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

30 Se añadieron 1980 g de malonato de dimetilo y 268 g de trimetilolpropano a un matraz de 5 l equipado con una columna rellena y una trampa Dean-Stark sin imprimación. Se calentó la disolución hasta 183°C a lo largo de 4,5 horas, para cuando se habían eliminado mediante destilación 186 g de metanol. Se conectó a un 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

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

B: Compuestos que contienen acrilóilo

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

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

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

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

• B-3: Uretano de acrilóilo B-3

55 Se preparó según lo siguiente. Se mezclaron 243 gramos de Vestanat T 1890 (trímero de IPDI) con 160 gramos de acetato de butilo seco, y se calentó hasta 65°C. Se añadieron 185 mg de DBTL. Se añadieron 117 g de acrilato de hidroxipropilo (tratado antes con óxido de aluminio para reducir los niveles de acidez, y mezclado con 25 mg de inhibidor de MEHQ adicionales) lentamente a lo largo de 90 minutos, sin que la temperatura excediera 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.

60 • B-4: Uretano de acrilóilo B-4

65 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 de dilaurato de dibutilestano a un matraz de 3 l cubierto con nitrógeno y se calentó hasta 80°C. Se añadieron 488g de acrilato 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 en NCO mediante FTIR. Se diluyó con 194 g de acetato de butilo. El producto resultante tiene un contenido en sólidos del 70,8%.

5 C: Síntesis de catalizadores bloqueados

• C-1: Carbonato de metilo y tetrahexilamonio

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

15 • 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 dio una disolución incolora transparente de 0,348 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

20 • 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 dar una disolución transparente de 0,15 meq de carbonato de metilo por g de disolución.

25 • C-4: Carbonato de metilo y tetrabutilamonio

30 Como anteriormente, se mezclaron 30 g de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio al 40% en peso (46,0 mmol de base) en metanol con 45 g de DMC. Después de 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

35 Según se describe para C4, se mezclaron 46 mmol de hidróxido de tetrabutilamonio en metanol con 45 g de carbonato de dietilo, para dar una disolución de 0,64 meq/g de carbonato de etilo.

• C-6: Carbonato de propileno y tetrabutilamonio

40 Según se describe 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

45 Según se describe 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

50 Según se describe para C-4, se mezclaron 24 mmol de hidróxido de benciltrimetilamonio (Triton B) en metanol con 15 g 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

55 En un reactor de presión, se mezclaron 75 g de trihexilamina (0,278 mol) 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. Después de enfriarse, se obtuvo la disolución amarillenta de 0,475 meq/g de carbonato de metilo y trihexil-metilamonio, y 0,322 meq/g de trihexilamina.

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

65 En un procedimiento similar al de C-9, se mezclaron 100 g de trioctilamina (0,283 mol) con 152 g de DMC y 150 g de metanol. Después de enfriarse, se separó la trioctilamina de la disolución amarillenta en un embudo como la fase superior, y a cada parte de la disolución restante se añadió 1 parte de Dowanol PM, es decir, metil éter de propilenglicol que da 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 aleatorio que contiene MADAM

5 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 la atmósfera interior del recipiente de reacción por nitrógeno. 10 Manteniendo la temperatura a 145°C a lo largo de un periodo de 5 horas, se dosificó 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, 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). Después de eso en 30 minutos se añaden 1,17 g de Perkadox AMBN disuelto en 31,90 g de heptanona-2. 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 aleatorio con un Mn de 2400. Tiene un valor de OH de 78 mg de KOH/g de sólido, y un valor de amina de 1,05 meq/g de sólido. 15 Entonces se calentó la disolución en un reactor de alta presión a desde 100° hasta 110°C y a una presión de 7 a 10 bar durante aproximadamente 12 horas, para dar una disolución que contiene 0,48 meq/g de carbonato de metilo y 0,05 meq/g de amina terciaria restante.

• C12: Bicarbonato de tetrabutilamonio

20 Se preparó una disolución de bicarbonato de tetrabutilamonio diluyendo 20 gramos de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio al 40% en peso en metanol con 30 gramos de metanol, y tratamiento con gas 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

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

30 • C14: Carbonato de metilo y tetrabutilfosfonio

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

35 • C15: Carbonato de metilo y tetrametilamonio

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 exhibe una concentración de base bloqueada de 1,37 meq/g.

40 • C16: Bicarbonato de benciltrimetilamonio

Según se describe 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.

45 • C17: preparado a partir de carbonato de dimetilo e hidróxido de tetrabutilamonio acuoso

Se carga un matraz con:

- 50 – 35,8 gramos de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio al 40% en agua
- 21,7 gramos de carbonato de dimetilo
- 55 – 1,5 gramos de isopropanol

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

60 • C18: preparado a partir de carbonato de dimetilo e hidróxido de tetrabutilamonio metanólico 1 M

Se carga un matraz con:

- 65 • 76,68 g de disolución de hidróxido de tetrabutilamonio 1 M en metanol
- 77 g de carbonato de dimetilo

ES 2 600 930 T3

- 5 g de metanol

5 Se agitó durante 20 horas, se permitió que sedimentara durante un par de días, se filtró y entonces se analizó. La valoración encontró que la concentración de catalizador era de 0,455 meq/gramo de disolución.

Se aplicaron otros productos químicos en los ejemplos

- 10 • TMG = tetrametilguanidina, MW = 115,18; p.e. 160°C
- DBU = 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, MW = 152,24; p.e. 261°C
- DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2.]octano, MW= 112,18
- 15 • TBAH = disolución de hidróxido de tetrabutilamonio al 40% (MW = 259,46) en metanol, a menos que se especifique de otro modo
- THAH = disolución de hidróxido de tetrahexilamonio al 10% (MW = 371,68) en metanol
- 20 • Setalux 8539 BA76 de Nuplex Resins bv. Epoxi que contiene poliacrilato en acetato de butilo CS = 76%, 4,5 meq de epoxi/g de sólidos, Visco: 14 Pa.s a 23°C
- Acetilacetona
- 25 • TMPTA: triacrilato de trimetilolpropano
- TMPTAA: triacetoacetato de trimetilolpropano
- 30 • Dowanol PMA: acetato de metil éter de propilenglicol
- MPK: metil propil cetona
- MIBK: metil isobutil cetona
- 35 • MAK: metil amil cetona
- NMP: N-metilpirrolidona
- 40 • Tecsol A: producto obtenido de Eastman Chemicals, compuesto de mezcla del 85,8% de etanol, 9% de isopropanol, 4,2% de metanol y 1% de MIBK. Se usaron los números de composición según la información de Eastman
- 45 • Setalux 17-1450 es una resina acrílica de acetoacetato de Nuplex Resins, CS 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, 100% de sólidos, con un peso equivalente de acetoacetato de 130.

Ejemplo 1.

50 Se preparó una formulación mediante el mezclado secuencial de

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
- 55 • 25 g de Dowanol PMA
- 19,5 g de la disolución de catalizador C-1
- 60 • 67,4 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPTA)

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

65 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

ES 2 600 930 T3

ambiente para obtener unas películas de 85 micrómetros de grosor transparentes, incoloras y altamente brillantes. Se encontraron tiempos de secado al polvo mediante TNO de menos de 30 minutos, y tiempos de secado al tacto de menos de 45 minutos. La acumulación de dureza pendular de Persoz se da en la tabla a continuación:

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

5

Las pruebas *in situ* en 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 h de recuperación | 2 |
| 1 minuto con MEK | 1 |
| 1 minuto con MEK | 2 |

Ejemplo 2

10

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

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

15

- 26 g de o-xileno

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

20

- 67,0 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPA)

- 0,32 g de Byk 310

25

La concentración de catalizador era de 0,032 meq/g de sólidos. Esta formulación tiene un contenido en COV calculado de 253g/l, siendo las razones molares de los componentes similares 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 (65 micrómetros seca) era según lo siguiente:

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

30

Se llevaron a cabo las pruebas *in situ* en las películas curadas durante 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 | 1 |
| 1 minuto con MEK | 2 |

Ejemplo 3

35

Se preparó una formulación a partir de los siguientes componentes

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

40

- 22 g de o-xileno

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

ES 2 600 930 T3

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

5 La concentración de catalizador era de 0,034 meq/g de sólidos. La formulación tiene un contenido en COV calculado de 252g/l, y un tiempo de gelificación de la disolución de más de 24 h. Tras la aplicación, 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) en películas curadas en diferentes condiciones:

| | Ambiental | después de 10 min de presecado a TA. 30 min a 80°C | después de 10 min de presecado a TA. 24 min a 140°C |
|-------|-----------|--|---|
| 1 día | 56 | 170 | 330 |
| 1 mes | 150 | 180 | - |

Ejemplo 4

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

- 15 • 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
- 30 g de Dowanol PMA
- una cantidad y tipo de catalizador determinado dado en la tabla y
- 20 • 50,0 g de B-1 (TMPA)

25 En todas las formulaciones, la razón de grupos malonato-metileno con respecto a grupos acrilóilo era de 1:1,26. Sobre vidrio, se estiraron películas húmedas de 120 micrómetros. Los resultados se muestran en la tabla a continuación. Puede verse que los tiempos de gelificación se encuentran en el orden de horas, con C-1 superando un tiempo de empleo útil de más de 24 h. En todos los casos, los tiempos de secado al tacto y al polvo 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] en 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 | Aceptable | Aceptable | Aceptable | rezumante | rezumante | Aceptable |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | 30 | 30 | 30 | 255 | 60 | 30 |
| tiempo de secado al tacto mediante TNO (min) | 30 | 45 | 30 | 270 | 120 | 30 |
| Dureza de Persoz 1 mes | 73 | 65 | ND | ND | 34 | 57 |
| Secado en horno 10 min a TA y 30 min a 140°C | | | | | | |
| Aspecto | Aceptable | Aceptable | Aceptable | Aceptable | Aceptable | Aceptable |
| Dureza de Persoz 1 día | 344 | 322 | 270 | 163 | 314 | 325 |

Ejemplo 5

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

- 35 • 100 g de disolución de poliéster de malonato A-2
- cantidad de Dowanol PMA dada en la tabla
- una cantidad y tipo de catalizador determinado dado en la tabla y
- 40 • 56,0 g de B-2 (es decir, tetraacrilato de di-trimetilpropano)

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

| Tipo de catalizador | C-2 | C-3 |
|-------------------------------------|------|-----|
| Gramos de disolución de catalizador | 11,6 | 26 |

ES 2 600 930 T3

| | | |
|---|-----------|--------------|
| Tipo de catalizador | C-2 | C-3 |
| [cat] en 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 | Aceptable | Pegajoso |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | <60 | >24 h |
| tiempo de secado al tacto mediante TNO (min) | <60 | >24 h |
| Dureza de Persoz 2 días | 34 | ND |
| Secado en horno 10 min de F.O a TA y 30 min a 140°C | | |
| Aspecto | Aceptable | No aceptable |
| Dureza de Persoz 1 día | 280 | 190 |

Ejemplos comparativos 1 y 2

- 5 Se produjeron formulaciones (CS 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 de DABCO al 20% 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 epoxi 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 mol de DABCO y 7,8 mol de grupos epoxi por 100 mol de grupos metileno para el Ej. Comp. 1 y se usaron 5,0 mol de DABCO y 5,0 mol de grupos epoxi por 100 mol de grupos metileno para el Ej. Comp. 2. Sobre vidrio, se estiraron películas húmedas de 120 micrómetros y tanto curadas a ambiental como mediante secado en horno. 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 epoxi con respecto a CH ₂ (malon) | 7,8 | 5 |
| tiempo de gelificación (min) | 90 | 135 |
| Curado a TA | | |
| Aspecto | Aceptable | No aceptable |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | 240 | Bordes pegajosos |
| tiempo de secado al tacto mediante TNO (min) | 270 | Bordes pegajosos |
| Dureza de Persoz después de 2 días | 134 | 81 |
| Secado en horno 10 min de F.O a TA y 30 min a 140°C | | |
| Aspecto | Amarillento | amarillento |
| Dureza de Persoz 1 día | 270 | 190 |

- 15 De la tabla se concluye que con el catalizador de DABCO/epoxi (que da una base fuerte formada *in situ*) el tiempo de gelificación es bastante limitado, mientras que los tiempos de secado al tacto y al polvo son claramente más largos. Mejorando los tiempos secos añadiendo más catalizador sólo limitará los tiempos de gelificación adicionalmente. Aumentando la cantidad de grupos acrilato no da como resultado una mejora. Añadiendo algo de 4-t-butilfenol extendió algo el tiempo de empleo útil, pero se produjo decoloración de la película después de algunas semanas por la exposición a la luz del día. El sistema de DABCO/epoxi también produce amarilleamiento en condiciones de secado en horno.

Ejemplos comparativos 3 hasta 6

- 25 Se preparó una formulación con alto contenido en sólidos mediante la adición y mezclado sucesivos 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 dada en la tabla
- 56,0 g de B-2

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

ES 2 600 930 T3

| Ejemplo comparativo | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Tipo de cat | THAH al 10% en metanol | TBAH-HAc ^{a)} | TMG en DMC ^{b)} | disolución de DBU en PC ^{c)} |
| Cantidad de disolución (g) | 14,8 | 2,56 | 2,75 | 3,65 |
| % en moles con respecto a CH ₂ (malon) | 1 | 0,5 | 1 | 1 |
| Tiempo de gelificación | 5 minutos | > 3 días | 90 minutos | 60 minutos |
| Curado a TA | | | | |
| Aspecto | ND | No aceptable | No aceptable | Aceptable |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | | > 1 día | <3 días | 90 |
| tiempo de secado al tacto mediante TNO (min) | | > 1 día | > 3 días | 120 |
| Dureza de Persoz 2 días | | pegajoso | pegajoso | 35 |
| Secado en horno 10 min de F.O a TA y 30 min a 140°C | | | | |
| Aspecto | ND | Quemado grave | No aceptable | Aceptable |
| Dureza de Persoz 1 día | | ND | pegajoso | 40 s |
| a) disolución de hidróxido de tetrabutilamonio al 25% en peso en metanol neutralizada con ácido acético; 0,78 mmol de base bloqueada/g de disolución b) tetrametilguanidina (TMG) al 16,7% en peso disuelta a T.A. en carbonato de dimetilo que da según valoración 1,45 meq de base sin bloquear/g de disolución c) 1,8-diazabicyclo[2.2.2]octano (DBU) al 16,7% en peso disuelto a T.A. en carbonato de propileno que da según valoración 1,096 meq de base sin bloquear/g de disolución | | | | |

De la tabla es obvio que los catalizadores de tipo amidina TMG o DBU y el hidróxido de tetrahexilamonio sin bloquear en formulaciones de adición de Michael real con alto contenido en sólidos no pueden combinar largos tiempos de gelificación con cortos tiempos de secado, como lo hacen los ejemplos según la invención. El tetrabutilamonio bloqueado con un ácido carboxílico como ácido acético da un excelente tiempo de gelificación pero no un secado rápido ambiental, una cantidad de quemado en condiciones de secado en horno, que estropean el aspecto.

Ejemplos 6 y 7

Se mezclaron:

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

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

| Ejemplo | 6 | 7 |
|--|------------------|---------------------|
| Tipo de cat | C-9 | C-10 |
| Cantidad de disolución de cat (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 | Aceptable | Aceptable |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | <60 minutos | <60 minutos |
| tiempo de secado al tacto mediante TNO (min) | <60 minutos | <60 minutos |
| Dureza de Persoz, 2 días (s) | 86 | 64 |
| Dureza de Persoz 1 mes | 130 | ND |
| Secado forzado 10 min a TA y 30 min a 80°C (90 mu en húmedo) | | ND |

ES 2 600 930 T3

| | | |
|---|-----|-----------|
| Ejemplo | 6 | 7 |
| Aspecto | 100 | |
| Dureza de Persoz después de 1 día (s) | 110 | |
| Dureza de Persoz después de 1 mes | 130 | |
| Secado en horno 10 min con F.O a TA y 30 min a 140°C (90 micrómetros en húmedo) | | |
| Aspecto | ND | Aceptable |
| Dureza de Persoz después de 1 día (s) | | 320 |
| 5 min de prueba <i>in situ</i> con o-xileno | | intacto |
| Curado a TA (120 micrómetros en húmedo) | | |
| Contacto con agua durante la noche | | 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

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, después de un secado a TA de 10 min, se curó 24 min a 140°C lo que da 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

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
 - 30 g de Dowanol PMA
- 25
- 6 g de C-12
 - 50,0 g de A-1 (TMPTA)

30 La concentración de catalizador era de 0,029 meq/g de sólidos. Sobre vidrio, se estiraron películas húmedas de 120 micrómetros, para acabar incoloras, transparentes y brillantes. Aparte de la preparación más bien engorrosas con gas de este catalizador bloqueado en relación con la de los catalizadores de carbonato de alquilo (véase el catalizador C-4), el bicarbonato de tetrabutilamonio se comporta bastante bien en esta formulación con alto contenido en sólidos.

35

| | |
|---|--|
| Tipo de catalizador: C12 | Bicarbonato de tetrabutilamonio en metanol |
| gramos de catalizador | 6 |
| % en moles con respecto a CH ₂ (malon) | 1 |
| tiempo de gelificación (h) | 3,5 |
| Curado a TA | |
| Aspecto | Aceptable |
| tiempo de secado al polvo mediante TNO (min) | 30 |
| tiempo de secado al tacto (min) | 30 |
| Dureza de Persoz, 1 mes | 70 |

Ejemplo 10

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

- 100 g de disolución de poliéster de malonato A-1
 - 25 g de Dowanol PMA
- 45
- 17 gramos de C13

- 67,4 g de B-2

5 El tiempo de gelificación de la formulación (CS del 76%) era de más de 24 h. Sobre vidrio, se estiraron películas húmedas de 90 micrómetros. Todas las películas tenían unos tiempos de secado al tacto y al polvo mediante TNO de menos de 1 hora, y eran incoloras, transparentes y brillantes. La dureza de Persoz era de 103 s después de 14 días a TA. El secado en horno de películas durante 30 min a 140°C dio una dureza de Persoz de 317 s.

10 Ejemplo 11

10 Se preparó una formulación basándose en 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 un CS del 75% y una concentración de catalizador de 0,026 meq/g de sólidos. El contenido en agua en esta formulación (introducido 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 como se comentó en ejemplos anteriores, se evaluó que los tiempos de secado al polvo y secado al tacto eran de menos de 15 minutos.

20 Ejemplo 12

20 Se preparó una serie de formulaciones, según se describe anteriormente, que consisten en: resina de poliéster de malonato A-1 (9,3 g de sólidos), componente de acrilóilo B-2 7,26 g (malonato CH2-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 CS del 77%. Se añadió una pequeña cantidad de agua (números enumerados como % en peso con respecto al total) a la mezcla de catalizador y resina de malonato, antes de que se añadiera el componente de acrilóilo. La tabla a continuación describe en detalle los resultados para tiempo de gelificación y secado. Los resultados muestran notablemente que la presencia de una pequeña cantidad de agua lleva a una mejora muy significativa del tiempo de gelificación, mientras se mantienen características de secado muy rápido cuando se aplica a TA.

| | | | | | | |
|----------------------------|-----|------|-----|------|------|------|
| código de exp. | 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 mediante TNO | | | | | | |
| secado al polvo (min) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| secado al tacto (min) | 30 | 15 | 30 | 30 | 45 | 45 |

30 Ejemplo 13

35 Se preparó una serie de formulaciones, según se describe en el ejemplo 12, que consisten en: resina de poliéster de malonato A-1 (9,3 g de sólidos), componente de acrilóilo B-2 7,26 g (malonato CH2-acrilóilo 1:1,5), y catalizador de tipo C-4 (para obtener una cantidad variable en meq/g de sólidos), se diluyó con Dowanol PMA hasta un CS del 77%. La cantidad de agua añadida era del 1% en peso en la formulación en total. La tabla a continuación detalla los resultados para tiempo de gelificación y secado.

| | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| código de exp. | A | B | C |
| cat (meq/g de sólido) | 0,034 | 0,04 | 0,068 |
| tiempo de gelificación (h) | >24 h | >24 h | >24 h |
| Secado mediante TNO (min) | | | |
| secado al polvo | 15 | 15 | <15 |
| secado al tacto | 30 | 30 | 15 |
| Dureza de Persoz | | | |
| después de 1 día | 65 | 62 | 64 |
| después de 1 semana | 116 | 101 | 107 |

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

45 Ejemplo 14

45 Se preparó una formulación (CS del 75%), según se describe anteriormente, con poliéster de malonato A-1, 9 g de sólidos, componente de acrilóilo B-2, 6,72g, catalizador C-13 (bicarbonato de tetrabutilamonio) a 0,04 meq/g de sólidos, xileno, y una cantidad de agua correspondiente al 1% en peso en 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

5 Se prepararon formulaciones como anteriormente, con componentes A-1 y B-2 (razón como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-15 tal que la concentración de catalizador era de 0,039 meq/g de sólidos. Se compararon las formulaciones 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

10 Se prepararon formulaciones como anteriormente, con componentes A-1 y B-2 (razón como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-16 tal que la concentración de catalizador era de 0,039 meq/g de sólidos. Se compararon las formulaciones 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 son aun rápidas también en presencia de agua.

15 Ejemplo 17 (no según la reivindicación)

20 Se preparó una formulación (CS del 66,3%) basándose en 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 según se describe 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 después de 3 días a TA.

Ejemplo 18 (no según la reivindicación)

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

Ejemplo 19

35 Se preparó una formulación (CS del 77%) basándose en 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 resultados según lo siguiente:

| aglutinante | mezcla de malonato-acetoacetato | | | malonato sólo | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| | % 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 min | 45 min | 3-6 h | < 15 min | 15 min | |
| 1% | 4 h | 30 min | 45 min | >19 h | 15 min | 30 min | |
| % de agua en la formulación | 0% | | 1% | 0% | 1% | | |
| Dureza de Persoz (s), 1 día | 105 | | 115 | 49 | 53 | | |

40 Puede verse que reemplazando sólo el 10% del material con funcionalidad malonato por material con funcionalidad acetoacetato, se observa un fuerte impacto, mucho más del que se puede anticipar basándose en la fracción relativamente pequeña de acetoacetato con respecto a malonato. Las propiedades típicas del acetoacetato (un tiempo de gelificación más corto, sin efecto beneficioso de agua sobre este), secado más lento, dureza con acumulación aumentada para curado a TA, se traducen fuertemente en los resultados de mezcla 90-10. Se cree que este efecto más que proporcional se debe al orden de reacción, el acetoacetato más ácido reacciona mayoritariamente antes que los malonatos menos ácidos si ambos tienen que competir por la base disponible para la desprotonación.

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

55 Los siguientes ejemplos ilustran el impacto que componentes minoritarios similares (RMA activa, pero con una pKa

inferior que el malonato) pueden tener sobre el rendimiento global. Se observa un impacto beneficioso significativo basándose en la acumulación de dureza, pero también en el aspecto de estos sistemas de secado rápido.

Ejemplo 20

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

| código de exp. | Sustituyente | % en moles | CS (%) | tiempo de gelificación (h) | de 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 |

Usando sustituyentes con baja funcionalidad como estos, puede verse incluso una mejora en el tiempo de empleo útil en el caso de acetilacetona.

15

| código de exp. | Sustituyente | % en moles | CS (%) | aspecto de película | | |
|----------------|------------------------|------------|--------|---------------------|--------------|--------------|
| | | | | curado a TA | 30 min, 60°C | 30 min, 80°C |
| A | Ninguno | 0 | 75,0 | rugoso | rugoso | con 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 |

Para estas formulaciones de secado muy rápido, la sustitución de parte de los malonatos lleva a un aspecto mejorado. El desarrollo de dureza Persoz como función de tiempo en días se da en las tablas a continuación. Dureza de Persoz en s

20

| Curado a TA tiempo (días) | A Ninguno | B MeAA al 10% | 10% de C TMPTAA | D AA al 10% |
|---------------------------|-----------|---------------|-----------------|-------------|
| 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 |

Puede verse que a pesar de la introducción de un componente muy suave, con baja funcionalidad, el desarrollo de dureza no se reduce, sino que incluso mejora significativamente especialmente en términos de la dureza temprana. Dureza de Persoz en s

25

| 30 min, 60°C, tiempo de curado (días) | A Ninguno | B MeAA al 10% | C AATMP al 10% | D AA al 10% |
|---------------------------------------|-----------|---------------|----------------|-------------|
| 0,02 | 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 |

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

Dureza de Persoz en s

| Curado de 30 min, 80°C | A Ninguno | B MeAA al 10% | C AATMP al 10% | D AA al 10% |
|------------------------|-----------|---------------|----------------|-------------|
| 0,02 | 151 | 162 | 194 | 225 |
| 1 | 130 | 132 | 191 | 219 |
| 7 | 147 | 150 | 182 | 228 |

ES 2 600 930 T3

Dureza de Persoz en s

| Curado de 30 min, 80°C | A | B | C | D |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 14 | 147 | 144 | 196 | 234 |
| 21 | 148 | | | 236 |
| 28 | 168 | 142 | 197 | 233 |

Las pruebas *in situ* con xileno también indican que la introducción de estos componentes con baja funcionalidad no llevó a una resistencia reducida a disolventes en las condiciones sometidas a prueba, es incluso ligeramente mejor.

5 Ejemplo 21 (no según la reivindicación)

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

| | A | B |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| Adición | Ninguno | acetilacetona |
| % de equivalentes de C-H moderador | 0% | 11% |
| mmol de resina de malonato A-1 | 100 | 100 |
| mmol de acrilóilo B-1 | 105 | 117 |
| mmol de epoxi (Setalux 8503) | 7,9 | 8,8 |
| mmol de DABCO | 5,0 | 5,6 |
| tiempo de gelificación (CS del 72%) | 1 h | 2,5 h |
| Tiempos de secado mediante TNO | | |
| Secado al polvo | 2,5-3,5 h | 3-4 h |
| Secado al tacto | >20 h | >20 h |

15 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, pigmento 134 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).

20 A esta resina de base, se añadió AATMP para tener 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 sólidos sin contar el pigmento. El contenido en sólidos de la formulación, sin contar los pigmentos, era del 80%. El tiempo de gelificación observado era de más de 7 horas, tiempo de secado al polvo de 15 minutos, secado al tacto de 30 minutos. El aspecto de la película era
25 bueno, con una dureza de Persoz de 82 s después de 5 h de secado a TA.

30 Ejemplo 23

Cuando se comparan formulaciones de laca, en las que la disolución de catalizador está premezclada con uno de los componentes, mezclándose los componentes de metileno y acrilóilo después como un sistema de 2 componentes, puede observarse que tras el reposo antes del mezclado, se produce alguna pérdida de actividad.

35 En todos los casos, se seleccionaron las 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 al nivel del 1% en peso con respecto al total, y catalizador C-4 (0,04 meq/g de sólidos). Cuando se premezclan agua/catalizador y A-1, que va a mezclarse después con B-2 después de una cantidad de tiempo variable, se obtuvieron los siguientes resultados (días = días entre premezcla y formulación total):

| experimento | días | tiempo de gelificación | secado mediante TNO | | Dureza de Persoz (s) | |
|-------------|------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| | | | secado al polvo (min) | secado al tacto (min) | 1 día, TA | 7 días, 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 | |

40 Cuando se premezcló el catalizador con B-2, que va a formularse después con A-1 en el que se premezcló agua, se obtuvieron los siguientes resultados:

| experimento | días | tiempo de gelificación | Dos límites de secado | | Dureza de Persoz (s) | |
|-------------|------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| | | | secado al polvo (min) | secado al tacto (min) | 1 día, TA | 7 días, 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 el reposo, la exposición prolongada del sistema de catalizador a los componentes de éster en combinación con agua puede llevar a alguna pérdida de reactividad, potencialmente a algo de hidrólisis lenta de los grupos éster presentes, llevando a ácido que reducirá la cantidad de base que puede generarse efectivamente. Esta pérdida de reactividad parece ser más prominente cuando la premezcla se realiza de la base bloqueada y agua con la resina de malonato, que se conoce que exhibe una hidrólisis relativamente rápida en comparación con otros grupos éster.

10 Por tanto, puede concluirse que este sistema puede emplearse lo mejor o bien como un 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 premezcla de componente de metileno activado y componente de acrilóilo, que va a activarse con el catalizador tras la formulación final.

15 Ejemplo 24

20 Este ejemplo ilustra que es posible usar también compuestos de uretano de acrilóilo en combinación con el presente sistema de catalizador. Se preparó una formulación, según se describe anteriormente, basándose en A-1 y B-3 (acrilato de uretano), en una razón molar de malonato con respecto a acrilóilo de 1:1,5, CS del 63,5%, y una cantidad de catalizador C-4 para acabar con 0,028 meq/g de sólidos. El tiempo de gelificación estaba 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 en la prueba *in situ* con MEK para muestras curadas a TA. La acumulación de dureza de Persoz (en s) para la muestra curada a TA era según lo siguiente:

| Tiempo (días) | Dureza de Persoz (s) |
|---------------|----------------------|
| 0,08 | 86 |
| 0,21 | 124 |
| 1 | 210 |
| 5 | 300 |
| 7 | 297 |
| 14 | 317 |
| 28 | 320 |

25 Ejemplo 25

30 Para someter a prueba la estabilidad de las disoluciones de catalizador bloqueado mediante CO2 frente a la pérdida de CO2, para simular una situación en la que el contenedor de la disolución de catalizador se deja abierto durante un tiempo prolongado antes de cerrarse y reutilizarse después, se preparó una disolución de 11,04 g de bicarbonato de tetraetilamonio en 70 gramos de metanol. Parte de esta disolución se permitió intencionadamente que se pusiera en contacto con el entorno abriendo ampliamente el contenedor durante una hora. Posteriormente, se cerró el contenedor de nuevo y la disolución de catalizador se permitió que se equilibrase durante la noche. Se hicieron experimentos similares con la misma disolución original, a la cual se le añadió una adición de 8 gramos de DMC, y un tercer conjunto en el que encima del DMC, también se añadieron 8 gramos de agua. Después de la noche de reequilibración, se añadieron estas 6 disoluciones de catalizador a una formulación premezclada estándar 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 los tiempos de gelificación: En ambos casos sin agua, se observó una reducción en el tiempo de gelificación desde aproximadamente 5 hasta <3 horas, tras dejar el contenedor de catalizador abierto. La disolución de catalizador que contenía tanto DMC como agua, mantuvo un tiempo de gelificación muy largo (>24 h) cuando se usa en una pintura, también después de haber dejado el contenedor abierto. Se cree que la combinación de DMC y agua permite que se forme cualquier especie de base fuerte de manera no intencionada mediante la evaporación prematura de CO2 que va a reformarse a metocarbonatos bloqueados. El impacto del tipo de disolvente y el nivel se ilustra en los siguientes ejemplos.

45 Ejemplo 26

50 Se formularon pinturas según lo siguiente (cantidades en g), con una concentración de catalizador de base bloqueada a 0,04 meq/g de sólidos:

ES 2 600 930 T3

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

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 tabla a continuación.

5

| | 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 | 50/50 de Tecsol A/MPK | 0,90 | 0,70 | 2,42 | 8,73 | 18,35 | | 15,74 | 0,79 | 0,17 | 1,71 |
| M3 | 25/75 de Tecsol A/MPK | 0,90 | 0,70 | 2,42 | 8,73 | 27,52 | | 7,87 | 0,40 | 0,08 | 0,89 |
| M4 | 10/90 de Tecsol A/MPK | 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 | 80/20 de Tecsol A/NMP | 0,90 | 0,70 | 2,42 | 8,72 | | 7,34 | 25,20 | 1,26 | 0,26 | 2,71 |

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

10

Puede verse que la adición de Tecsol A (siendo etanol el componente mayoritario), incluso a niveles tan bajos como el 3% con respecto al total (M4), reduce significativamente la velocidad de aumento de viscosidad en comparación con una composición de codisolventes que consiste principalmente en ésteres, compuestos aromáticos y cetonas y por tanto mejora el tiempo de empleo útil. En todos estos casos, el secado siguió siendo rápido, tiempos de secado en profundidad de 15 minutos o menos.

15

| | M1 | | M2 | | M3 | | M4 | | M5 | | M6 |
|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|
| TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | 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

20

En otro conjunto de experimentos, se compararon diferentes tipos de alcoholes con respecto a su impacto sobre el tiempo de empleo 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 |
| Ejemplo B-4 | 9,79 |
| Catalizador C-17 | 1,81 |

ES 2 600 930 T3

Se redujo esta pintura con diversos disolventes hasta un CS del 62%, para tener las siguientes composiciones de disolvente globales (cantidades en % en peso con respecto a la composición total):

| | Descripción | agua | DMC | MAK | BG | MPK | BuAc | DEG-BE | alcohol p- amílico | alcohol diacetónico | 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- amílico | 1,1 | 0,85 | 6,50 | | | 4,76 | | 25,3 | | | | | | 0,08 | |
| N7 | Alcohol diacetónico | 1,1 | 0,85 | 6,50 | | | 4,76 | | | 25,3 | | | | | 0,08 | |
| N8 | Glicol butílico | 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 viscosidad en un tubo cerrado, tal como se tabula a continuación (tiempo en minutos, viscosidad en centipoises). Puede verse que codisolventes de alcohol primario de cadena corta como Tecsol-A (componente principal etanol), n-propanol, 1-butanol, alcohol amílico y glicol butílico son muy eficaces de cara a prolongar el tiempo de empleo útil de este sistema, siendo isopropanol de menor efectividad, pero todavía mayor que metil propil cetona, butil éter de dietilenglicol y alcohol diacetónico. En todos los casos, el secado siguió siendo rápido (tiempos de secado en profundidad máximos de 37 minutos cuando se aplica a un grosor de película seca de 50 μ , y se cura a TA).

| | N1 | | N2 | | N3 | | N4 | | N5 |
|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|
| TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad |
| 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 | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | | |
| 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 2 600 930 T3

| | N1 | | N2 | | N3 | | N4 | | N5 |
|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|
| TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad | TIEMPO | Viscosi- dad |
| 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 (no según la reivindicación)

- 5 El efecto de prolongación de tiempo de empleo útil de estos codisolventes alcohólicos también funciona para composiciones con base de acetoacetato-acrilato con el presente sistema de catalizador. Esto se ilustra con los datos a continuación. 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 CS del 55% con diversos codisolventes, para obtener los siguientes niveles de codisolvente.

| | Descripción | agua | DMC | MAK | BG | MPK | BuAc | Aromat c 100 | etanol | metanol | MIBK | 2- propanol |
|----|-----------------------------|------|------|-----|-----|------|------|-----------------|--------|---------|------|----------------|
| P1 | Tecsol A | 0,71 | 0,56 | 18 | | | | | 22,12 | 1,10 | 0,23 | 2,32 |
| P2 | 50/50 de Tecsol A/MPK | 0,71 | 0,56 | 18 | | 13,2 | | | 11,06 | 0,55 | 0,11 | 0,80 |
| P3 | 25/75 de Tecsol A/MPK | 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 | Glicol butílico | 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 |

- 15 Se midió el aumento de viscosidad (Visco) en 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 | 183,5 | 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 | | | | | | | | | | |

- 20 El tiempo de empleo útil de estos sistemas de acetoacetato es mucho más crítico que para los sistemas de malonato. Aún así, puede observarse que los alcoholes primarios como glicol butílico, pero especialmente el uso de Tecsol-A (siendo etanol el componente mayoritario) proporciona un retardo significativo de la acumulación de viscosidad, incluso a niveles tan bajos como el 5% en peso de etanol.

Ejemplo 29

5 También se mostró el impacto de codisolventes alcohólicos adicionales cuando se usa una composición de catalizador de partida metanólica 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:

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

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

| | Descripción | DMC | MAK | BG | MPK | BuAc | DEG-BE | alcohol p-amílico | alcohol di-acetónico | 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-amílico | 2,3 | 6,3 | | | 4,6 | | 25,11 | | | | 1,72 | | | |
| K7 | Alcohol di-acetónico | 2,3 | 6,3 | | | 4,6 | | | 25,11 | | | 1,72 | | | |
| K8 | Glicol butílico | 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 | | | |

15 Se siguió el desarrollo de viscosidad en un tubo cerrado, y se representa a continuación (tiempo en minutos, viscosidad en centipoises). Puede verse que la presencia de alcoholes primarios adicionales como etanol, n-butanol, alcohol n-amílico y glicol butílico es claramente ventajosa para reducir la acumulación de viscosidad en relación con el uso de otros disolventes, a pesar de todas las formulaciones que ya tienen un nivel de 2% en peso de metanol heredado de la disolución de catalizador.

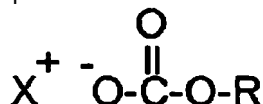
| | K1 | | K2 | | K3 | | K4 | | K5 |
|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|
| TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad |
| 0 | 22 | 0 | 22 | 0 | 32 | 0 | 92,5 | 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 |

ES 2 600 930 T3

| | K1 | | K2 | | K3 | | K4 | | K5 |
|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|
| TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad |
| TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad | TIEMPO | Viscosidad |
| 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

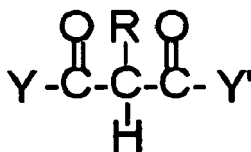
1. Composición reticulable que comprende componentes reactivos A y B comprendiendo cada uno al menos 2 grupos reactivos en los que los al menos 2 grupos reactivos de componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados y los al menos 2 grupos reactivos de componente B son grupos insaturados activados (C=C) para lograr la reticulación mediante adición de Michael real (RMA) en la que el componente A es un componente que contiene malonato y en la que los componentes A y B reaccionan tras desbloquear el catalizador de base latente C mediante la evaporación de dióxido de carbono, catalizador de reticulación de base latente que 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.

2. Composición reticulable según la reivindicación 1, en la que el componente A o B o ambos cada uno independientemente puede ser una molécula de polímero, oligómero, dímero o monómero y en la que los componentes A, B y/o C pueden estar en moléculas separadas o combinados en una o más moléculas.
3. Composición reticulable según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de malonato A es un polímero, preferiblemente un poliéster, poliuretano, compuesto acrílico o policarbonato, (o mezclas/combinaciones o híbridos de los mismos).
4. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 3, en la que el componente B comprende dos o más grupos funcionales acrilóilo, maleato, metacrilóilo o fumarato insaturados, preferiblemente acrilóilo.
5. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente de malonato A comprende un promedio en número de 2 a 20, preferiblemente de 4 a 10 protones ácidos reactivos (C-H).
6. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 5, en la que la razón del número de protones ácidos (C-H) en el componente de malonato A con respecto al número de grupos insaturados activados (C=C) en el componente B está en el intervalo que está 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 a 6, que comprende además del componente de malonato A, un segundo componente A2 que comprende protones ácidos reactivos que tienen una mayor acidez que el componente A y que también es reactivo frente al componente B, preferiblemente un compuesto de metileno activado según la fórmula 2



Fórmula 2

en la que R es hidrógeno o un sustituyente alquilo, aralquilo o arilo y Y e Y' son el mismo o diferentes grupos sustituyentes, preferiblemente alquilo, aralquilo o arilo (R^*), o alcoxilo ($-OR^*$) o en la que $-C(=O)-Y$ y/o $-C(=O)-Y'$ se sustituye por CN o fenilo y en la que A2 tiene una mayor acidez que malonato mediante la elección de un R diferente y/o de un Y y/o Y' diferente, en la que el pKa del componente A2 es de entre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades inferior al pKa del componente de malonato A.

8. Composición reticulable según la reivindicación 7, en la que el componente A2 es un componente que contiene acetoacetato o acetilacetona.
9. Composición reticulable según la reivindicación 7 u 8, en la que la cantidad de C-H activado en grupos funcionales metino o metileno que tienen el pKa inferior (A2) es de entre el 0,1 y el 50% en moles, preferiblemente entre el 0,2 y el 40% en moles, más preferiblemente entre el 1 y el 30 y más preferiblemente entre el 2 y el 20% en moles (de los moles totales de CH activado en los grupos funcionales metino o metileno).

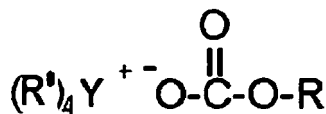
10. Composición reticulable según las reivindicaciones 7 - 9, en la que la funcionalidad C-H o protón ácido reactivo del componente A2 es inferior a la funcionalidad C-H del componente de malonato A, preferiblemente la funcionalidad C-H o protón ácido de A2 es de 1-10, 1-6, 1-4 ó 2-3 (definiéndose la funcionalidad C-H o protón ácido como el número promedio de C-H o protones ácidos activos por componente de malonato A o componente A2).

11. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 10, que comprende un disolvente orgánico, en la que al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol, preferiblemente un alcohol primario, preferiblemente un mono-alcohol que tiene de 1 a 20, preferiblemente 1 - 10, más preferiblemente 1 - 6 átomos de carbono, preferiblemente seleccionados del grupo de etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol n-amílico y glicol butílico, y preferiblemente presente en una cantidad de al menos el 1%, preferiblemente el 2%, más preferiblemente el 3%, lo más preferiblemente al menos el 5%, más preferiblemente al menos el 10% y preferiblemente como máximo el 50%, preferiblemente como máximo el 40% en peso en relación con el peso total de la composición reticulable.

12. Composición reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11, que comprende además 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 (en relación con el peso total de la composición reticulable).

13. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 12, que comprende 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 moles de base latente en relación con el peso seco total de la composición reticulable).

14. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 13, 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 el mismo o diferente grupo alquilo, arilo o aralquilo, R puede ser hidrógeno, grupo alquilo, arilo o aralquilo, en la que R y R' pueden formar un puente para formar una estructura en anillo o R y/o R' pueden ser un polímero.

15. Composición reticulable según la reivindicación 14, en la que R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo, en la que R y R' pueden formar un puente para formar una estructura en anillo o R y/o R' pueden ser un polímero.

16. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 15, que comprende

a. un componente con funcionalidad acrilóilo insaturado B,

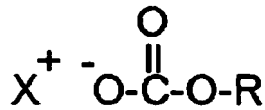
b. un componente que contiene malonato A,

c. opcionalmente componente A2 que comprende grupos acetoacetato o acetilacetona que tienen el 0,1 - 50% en moles de C-H activado con respecto al total de C-H activado 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 que está entre 0,5 y 2,0,

d. composición reticulable que tiene preferiblemente un contenido en sólidos de al menos el 55% en peso, el 65%, el 70% o incluso al menos el 75% (peso seco después de la reticulación en relación con el peso total de la composición de reticulación),

e. siendo 0,001 - 0,3 meq/g de sólidos (moles de carbonato en relación con el peso seco total de la composición reticulable) de catalizador de reticulación de base latente C una sal de carbonato sustituido según la fórmula 1



Fórmula 1

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

- 5
- f. opcionalmente el 0,1 - 5% en peso de agua (en relación con el peso total de la composición reticulable),
- 10
- 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 en relación con el peso total de la composición de reticulación),
- h. opcionalmente otro(s) disolvente(s).
- 15
17. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 16 en forma de un conjunto de composiciones precursoras sin mezclar separadas en la que una composición precursora comprende los componentes A y B y otra composición precursora comprende la composición de catalizador de reticulación latente.
- 20
18. Composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según las reivindicaciones 1 - 17, 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 disolvente que tiene referiblemente un tiempo de secado al tacto a temperatura ambiente de entre 5 a 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, como un aglutinante y aditivos de recubrimiento opcionales, aglutinantes, pigmentos y cargas adicionales.
- 25
19. Capas de recubrimiento que comprenden una composición de recubrimiento curada según la reivindicación 18.