

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 427**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2012 PCT/EP2012/069905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO2013050623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012 E 12772906 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2764038**

54 Título: **Composición reticulable**

30 Prioridad:

**07.10.2011 EP 11184426**

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

**11.07.2017**

73 Titular/es:

**ALLNEX NETHERLANDS B.V. (100.0%)  
Synthesebaan 1  
4612 RB Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;  
BUSER, ANTONIUS JOHANNES WILHELMUS;  
ELFRINK, PETRUS JOHANNES MARIA DAVID;  
THYS, FERRY LUDOVICUS y  
DE WOLF, ELWIN ALOYSIUS CORNELIUS  
ADRIANUS**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María**

**ES 2 623 427 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.

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable que puede reticularse mediante la reacción de adición de Michael real (RMA) en la que un componente con al menos 2 grupos insaturados activados (a continuación en el presente documento también denominado el aceptor de la RMA) y un componente con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (a continuación en el presente documento también denominado el donador de la RMA) reaccionan y se reticulan entre sí en presencia de un catalizador de base fuerte.

10 La química de la RMA puede ajustarse para dar composiciones de curado rápido (también a temperaturas de curado inferiores) en composiciones de recubrimiento a tiempos de empleo útil aceptables o buenos y buenas propiedades de material, lo que hace que esta química sea muy interesante como base para composiciones de recubrimiento. Los detalles de composiciones reticulables mediante la RMA que usan un catalizador reticulable de base latente se describen en el documento WO2011/05546 que se incorpora por lo consiguiente mediante referencia.

15 El documento WO2008/157468 se refiere a un polímero de polivinilpirrolidina (PVP) reticulable biodegradable. El polímero de PVP se usa para armazones biodegradables etc. El polímero se vuelve reticulable mediante la modificación con un grupo funcional de acrilato (un aceptor de la adición de Michael) que puede reaccionar en una reacción de adición de Michael con un donador de la adición de Michael. Los donadores adecuados descritos son tioles y pentaeritritol etoxilados.

20 El documento EP0808860 describe una composición de resina que puede reticularse mediante la reacción de adición de Michael real y especifica la adición catalizada por base de metileno activado (donador de la RMA) a dobles enlaces polarizados (aceptor de la RMA). Los componentes reticulables mediante la RMA adecuados mencionados son polímero que contiene éster de malonato y un polímero que contiene acrilato.

25 La adición de Michael real se activa mediante bases fuertes, pero también se inhibe por la presencia de especies ácidas que consumirán estos catalizadores básicos. Ajustando la reactividad de sistemas de recubrimiento en vista de lograr un deseable perfil de secado, existen diversos requisitos a equilibrar. El perfil de secado (también denominado el perfil de reacción o el perfil de curado) es el progreso de la reacción reticulable en función del tiempo. Se requiere que el perfil de secado permita el desarrollo de propiedades mecánicas tan rápido como sea posible, para ayudar a la productividad del agente de recubrimiento. Además también se requiere que tenga un perfil de secado que sea robusto, es decir, la reactividad (y por tanto el perfil de secado resultante) no está fuertemente influenciado por niveles bajos accidentales de contaminantes ácidos que están presentes.

30 Por otra parte se requiere que tenga un buen aspecto del recubrimiento resultante. Esto implica la necesidad de tener una nivelación suficiente durante el periodo inmediato después de la aplicación, cuando está presente la composición de recubrimiento con curado como líquido y puede realizar tal nivelación. Esto también implica la necesidad de una ausencia de artefactos como inclusiones de disolvente o inclusiones de gas u otras irregularidades de la superficie que pueden producirse si el curado es muy rápido, especialmente si es más rápido en la superficie que en capas más profundas, lo que sucede a menudo si el curado se produce en la escala de tiempo de evaporación de disolvente o activación de superficie de un catalizador. También estará afectada la acumulación de dureza de película en condiciones en las que se produce el atrapamiento de disolvente.

35 Los requerimientos descritos son hasta cierto punto opuestos entre sí. Para un perfil de curado rápido, pero también una gran robustez frente a contaminantes ácidos accidentales se prefieren niveles de catalizador razonablemente altos, mientras que al mismo tiempo tales niveles altos de catalizadores pueden influenciar negativamente el desarrollo de aspecto y dureza de superficie tal como se describe anteriormente. El objeto de la invención es proporcionar una composición reticulable mediante la RMA que proporciona un mejor equilibrio en estos requerimientos aparentemente opuestos en particular en composiciones reticulables que tienen un alto contenido en sólidos.

40 También se desean composiciones reticulables que pueden curarse de manera sencilla en condiciones ambientales al contrario que, por ejemplo, composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolantes, conocidos a partir de T. Jung *et al.* Farbe und Lacke, Octubre de 2003. Tales catalizadores de amina fotolantes 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 o para sistemas altamente pigmentados.

45 Según la invención al menos uno de los problemas mencionados anteriormente se ha superado mediante una composición reticulable que comprende

- 50 a. un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (el grupo donador de la RMA), y
- 65 b. un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (el grupo aceptor de la RMA), y

c. un sistema de catalizador C que contiene, o puede generar un catalizador básico que puede activar la reacción de RMA entre los componentes A y B,

d. caracterizado porque la composición reticulable comprende además un componente D que contiene grupos X-H que también es un donador de la adición de Michael que puede reaccionar con el componente B bajo la acción de catalizador C, en la que X es N, P, O, S o en la que X es C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), en la que el componente A es malonato o acetoacetato y en la que el grupo X-H del componente D tiene una mayor acidez que los grupos C-H en el componente A, caracterizándose porque componente D tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad menor que el de los grupos C-H en el componente A.

En una composición reticulable preferida según la invención los grupos aceptores de la RMA B son grupos acrilóilo y preferiblemente los grupos donadores de la RMA A son predominantemente grupos malonato. Normalmente, al menos uno de los componentes A y B están en forma de un polímero, por ejemplo un poliéster que contiene grupos malonato. Preferiblemente, el catalizador C es una sal de carbonato según la fórmula X<sup>+</sup>ROCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, en la que X<sup>+</sup> es un catión no ácido, preferiblemente fosfonio o amonio cuaternario, y R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o aralquilo sustituido o no sustituido.

Los inventores han encontrado que usando componente D que contiene grupos X-H tal como se describe, preferiblemente aquellos en los que X es N, P o C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), es posible crear un perfil de reactividad que comprende un tiempo de inducción inicial de velocidad de reacción disminuida directamente después de la aplicación y activación del sistema, seguido por un aumento relativo de reactividad en fases posteriores. Este tiempo de inducción puede ajustarse, para permitir la prolongación de un "tiempo abierto", un periodo que permite que escapen flujo y disolvente y burbujas de aire atrapadas. El tiempo de inducción permite una cantidad significativamente mayor de flujo y nivelación del sistema, evitando defectos de superficie que pueden resultar de un curado muy rápido sin estos aditivos, y mejor acumulación de dureza debido a un atrapamiento de disolvente reducido, mientras que todavía se beneficia del potencial completo de los catalizadores más allá de este tiempo de inducción, creando así una aceleración de la reacción en fases posteriores para completar la reticulación a una velocidad mayor que se encontraría si simplemente se usasen niveles de catalizador inferiores. También se evita la alta sensibilidad de niveles de catalizador inferiores frente a contaminaciones ácidas accidentalmente presentes.

El efecto obtenido según la invención se ilustra en la figura 1 que describe la conversión del acrilóilo (según lo seguido por FTIR a 809 cm<sup>-1</sup>) en el sistema de acrilóilo/malonato preferido que usa succinimida como componente D. La composición reticulable sin componente D tiene una acumulación de dureza muy rápida (rombos en blanco). El perfil de la misma composición con componente D (rombo relleno) muestra que el componente D que modifica el tiempo abierto crea un tiempo de inducción en el perfil de reactividad en el que la conversión se disminuye y después del cual la conversión se acelera para dar una finalización de curado rápida. Este efecto no se puede obtener simplemente eligiendo una cantidad de catalizador C inferior.

Los componentes en la composición reticulable forman un sistema de equilibrio ácido-base. El perfil de reactividad de la composición reticulable es el resultado de la elección de valores de pKa relativos de los componentes ácidos A y D en la composición que contribuyen al sistema de equilibrio ácido-base y la reactividad relativa de las formas desprotonadas de los componentes frente al componente B. Una lista de valores de Pka de componentes D o A2 adecuados:

succinimida	9,5
etosuximida	9,3
5,5-dimetilhidantoína	10,2
1,2,4-triazol	10,2
1,2,3-triazol	9,4
benzotriazol	8,2
bencenosulfonamida	10,1
nitrometano	10,2
isatina	10,3
uracilo	9,9
4-nitro-2-metilimidazol	9,6
fenol	10,0
acetoacetato de etilo	10,7
acetilacetona	9,0
malonato de dietilo	13,0

El grupo X-H en el componente D tiene una mayor acidez que los grupos C-H en el componente A, en la medida en que el componente D tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad, preferiblemente dos unidades, menor que el de los grupos C-H en el componente A. Preferiblemente el pKa del grupo X-H en el componente D es inferior a 13, preferiblemente inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11 lo más preferiblemente inferior a 10. Una acidez excesiva puede crear problemas con los componentes en el sistema de catalizador; por tanto el pKa es preferiblemente superior a 7, más preferiblemente 8. La diferencia de acidez asegura que en la aplicación del recubrimiento, se activa el componente D (desprotonado) con preferencia al componente A.

Se prefiere que el componente D tenga una reactividad en una adición de Michael frente al componente B tal que, cuando esté presente en una mezcla junto con los grupos funcionales C-H del componente A y un catalizador de base, se convertirá relativamente más rápido, en comparación con los C-H del componente A. Esta preferencia de D que se convierte más rápido que A ayuda a crear un tiempo de inducción. Una preferencia de este tipo puede establecerse mediante la formulación de ambos componentes A y D (o compuestos modelo con grupos funcionales similares) en cantidades similares, con una cantidad limitada de un componente con grupos funcionales similares a los del componente B (por ejemplo acrilato de butilo, tal que la cantidad de grupos donadores de la RMA con respecto a grupos aceptores de la RMA sea de 2 a 1), y finalizar la adición de Michael en presencia de una base, y analizar los resultados con una técnica adecuada, por ejemplo, con CL o RMN. Entonces se eligen las condiciones (por ejemplo temperatura) lo mejor cercanas a las condiciones que van a usarse en el curado. Como una primera pauta, esto puede hacerse en condiciones de temperatura ambiente. En este contexto se observa que la adición de Michael procede a través de la reacción del resto X-H y no a través de algún otro resto independiente en alguna otra parte en la molécula. Sin embargo, en algunos ejemplos como por ejemplo fenol, la extracción de protones del resto X-H puede seguirse por una reorganización de electrones que da como resultado que el componente D está unido a una parte diferente de la molécula.

Además se prefiere que el componente D tenga una reactividad frente a una adición de Michael cuando se activa con una base, que es inferior en al menos un factor de 3, preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 30, en comparación con la de los grupos C-H en el componente A, cuando se somete a prueba cualquiera de ellos en condiciones comparables en una formulación a temperatura ambiente con un exceso de grupos aceptores de la RMA B, y en presencia de una base que puede al menos desprotonar el 1% en moles del donador de la RMA. La reactividad inferior de aniones D frente a B en comparación con la de aniones A, ayuda a crear un tiempo de inducción. Cuando se considera su aplicación para otras temperaturas de curado, se determina esta reactividad relativa lo mejor a temperaturas ajustadas.

El catalizador C se mezcla con los componentes A y B poco antes de su uso. Los componentes A y B habitualmente se almacenan juntos y deben tener una larga vida útil de almacenamiento. El componente D puede mezclarse y almacenarse con el catalizador C o con los componentes A y B. En particular en el último caso, en vista de mantener un tiempo de empleo útil y vida útil de almacenamiento aceptables, se prefiere que el grupo X-H del componente D no sea demasiado altamente reactivo frente al componente B (por ejemplo, acrilóilo) en ausencia del catalizador de base C; es decir, sin activación por una base. Por tanto, se prefiere que el componente D tenga una reactividad en una adición de Michael frente al componente B tal que, sin activación por base, tenga una semivida a temperatura ambiente cuando se disuelve en acrilato de butilo de más de 30 minutos, preferiblemente más de 1 hora, preferiblemente más de 2 horas, preferiblemente más de 4 horas, más preferiblemente más de 8 horas, todavía más preferiblemente más de 24 horas, lo más preferiblemente más de 72 horas.

En la composición reticulable, los grupos X-H en el componente D están presentes preferiblemente en una cantidad que corresponde a al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 100% en moles, lo más preferiblemente al menos el 150% en moles en relación con la cantidad de base que va a generarse por el catalizador C. Además, los grupos X-H en el componente D están presentes preferiblemente en una cantidad que corresponde a no más del 30% en moles, preferiblemente no más del 20% en moles en relación con grupos donadores C-H del componente A.

Los componentes D adecuados son componentes D que contienen grupos X-H en los que el X es C como parte de un grupo metilo ácido ( $\text{CH}_3$ ), preferiblemente nitrometano. Otros componentes D que contienen grupos X-H adecuados o componentes en los que el X es O, preferiblemente un compuesto aromático de hidroxilo.

Los componentes D preferidos son compuestos de aza-ácidos (X es N) que comprenden preferiblemente una molécula que contiene el N-H como parte de un grupo  $\text{Ar-NH-(C=O)-}$ ,  $-(\text{C=O})\text{-NH-(C=O)-}$ , o de un grupo  $-\text{NH-(O=S=O)-}$  o un heterociclo en el que el nitrógeno del grupo N-H está contenido en un anillo heterocíclico, más preferiblemente el componente D es un derivado de imida, preferiblemente cíclico, preferiblemente una succinimida o glutarimida (opcionalmente sustituida). Un ejemplo adecuado de succinimida sustituida es etosuximida.

Otros componentes D adecuados en los que X es N son derivados de hidantoína, por ejemplo 5,5-dimetilhidantoína, sulfonamidas, por ejemplo sulfonamidas aromáticas como benceno- o toluenosulfonamida o siendo los componentes D un heterociclo que contiene grupos N-H, preferiblemente un triazol, pirazol o imidazol sustituido o no sustituido, preferiblemente 1,2,4-triazol, benzotriazol o 2-metil-4-nitroimidazol o un derivado de uracilo.

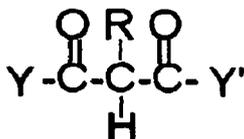
En la composición reticulable, los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 100% en moles, lo más preferiblemente al menos el 150% en moles en relación con la cantidad de base que va a generarse por el catalizador C. La cantidad apropiada se determina mayormente por las características ácido-base del componente D en relación con el componente A, y la reactividad de los aniones correspondientes en relación con B, de modo que puede variar para diferentes sistemas. Se observa que el efecto que mejora el tiempo abierto puede obtenerse en algunos casos con cantidades de componente D muy pequeñas, que es muy ventajoso debido a que cantidades tan pequeñas no afectan o no afectan significativamente las propiedades de la composición curada resultante; por ejemplo las propiedades químicas y mecánicas de un

recubrimiento. Normalmente los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a no más del 30% en moles, preferiblemente no más del 20 en relación con grupos donadores de C-H del componente A.

5 Debe observarse que el componente D puede estar presente en su forma desprotonada (en equilibrio ácido-base con otros componentes). Las cantidades para el componente D referidas incluyen tanto la forma neutra así como la desprotonada. Esto implica que si están presentes en cantidades de más del 100% en relación con un catalizador de base C, los componentes C y D pueden estar en equilibrio tal que la forma desprotonada de D efectivamente está presente como la especie dominante para iniciar un curado mediante la RMA adicional (más que coexistir como especies básicas (C) y ácidas (D) en la formulación). Preferiblemente, la funcionalidad X-H (número de grupos por molécula) del componente D es baja, preferiblemente menos de 4, más preferiblemente menos de 2, lo más preferiblemente es 1.

15 La composición reticulable puede comprender cerca de uno o más componentes D diferentes, un componente A2 que comprende protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados que tienen una mayor acidez que el componente A y que también son reactivos frente al componente B. Tal componente A2 también puede contribuir al efecto que mejora el tiempo abierto, sin embargo con el fin de tener un efecto significativo A2 normalmente debe estar presente en una cantidad de entre el 10 - 40% en peso, que es una cantidad significativamente mayor que para el componente D. En la composición reticulable los grupos C-H en el componente A2 están presentes en una cantidad de entre el 1 y el 50% en moles, preferiblemente el 5 - 40% en moles (con respecto al C-H total en el donador de la RMA A)

20 Los componentes A2 preferiblemente tienen una estructura según la fórmula 2:



25 **Fórmula 1**

en la que R es hidrógeno o un sustituyente alquilo, aralquilo o arilo e Y e Y' son el mismo o diferentes grupos sustituyentes, preferiblemente alquilo, aralquilo o arilo (R\*), alcoxilo (-OR\*) o una estructura principal de polímero o en la que el -C(=O)-Y y/o -C(=O)-Y' está reemplazado por CN o fenilo.

30 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, preferiblemente de funcionalidad C-H baja (preferiblemente menos de 10, más preferiblemente menos de 5, lo más preferiblemente no es de más de 2).

35 En una realización preferida la composición reticulable comprende una mezcla de aditivo de la RMA que comprende:

- 40 a. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos y de componentes A2, preferiblemente un benzotriazol, acetoacetato o acetilacetona, y adicionalmente
- b. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol, preferiblemente compuestos ácidos N-H, lo más preferiblemente una succinimida.

45 En otra realización, la composición reticulable comprende una mezcla de aditivo de la RMA que comprende tres aditivos diferentes:

- 50 a. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos (incluyendo benzotriazol) y
- b. uno o más componentes A2, y adicionalmente
- c. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol.

55 Se encontró que los aditivos enumerados en tipos a. - c. mencionados anteriormente tienen un efecto algo diferente sobre la cinética de reacción de reticulación y pueden usarse en combinación para optimizar la reacción de reticulación con curado, por ejemplo en vista de aplicaciones específicas (formulaciones de pintura) o condiciones de procedimiento de aplicación específicas o requerimientos de recubrimiento. Se ha observado que especialmente los componentes de tipo a y b mejoran mucho el aspecto a grosores de película mayores, mientras que los componentes de tipo c tienen un efecto más pronunciado sobre la acumulación de dureza.

60 Por tanto, la invención también se refiere a una mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA que comprende al

menos 2 aditivos diferentes

5 a. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes A2 que comprende protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados, preferiblemente acetoacetato o acetilacetona, y de componentes de triazol sustituidos o no sustituidos, preferiblemente triazol o benzotriazol, y adicionalmente

10 b. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D que contienen grupos X-H no de triazol en los que X es N, P, O o S o en los que X es C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), preferiblemente componentes D que contienen N-H, lo más preferiblemente una succinimida.

En otra realización la invención se refiere a tal mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA que comprende al menos 3 aditivos diferentes;

15 a. uno o más componentes A2, preferiblemente acetoacetato o acetilacetona, y adicionalmente

b. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos, preferiblemente benzotriazoles o triazoles, y

20 c. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol.

En dicha mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA el pKa del grupo X-H en el componente D está preferiblemente entre 7 y 13, preferiblemente es inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11, lo más preferiblemente inferior a 10; y preferiblemente superior a 7, más preferiblemente 8.

25 La invención también se refiere al uso del componente D opcionalmente en combinación con el componente A2 o de las mezclas de aditivo de recubrimiento mediante la RMA descritas anteriormente para la mejora del aspecto y la dureza de un recubrimiento curado compuesto por una composición reticulable mediante la RMA que comprende un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (el grupo donador de la RMA), y un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (el grupo aceptor de la RMA) y un catalizador de reticulación C, preferiblemente una sal de carbonato de base latente tal como se describe en el presente documento, en la que dichos componentes de aditivo también son grupos donadores de la adición de Michael que pueden reaccionar con un componente B y en la que el grupo X-H del componente D preferiblemente tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad, preferiblemente dos unidades, menos que el de los grupos C-H en el componente A.

### 35 Componente A

El componente A es malonato o acetoacetato. Se prefieren los componentes oligoméricos y/o poliméricos tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, resinas epoxídicas, poliamidas y resinas polivinílicas que contienen componente A en la cadena principal, colgante o ambas.

40 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.

45 En una realización lo más preferida de la composición reticulable, el componente A es un compuesto que contiene malonato. Se prefiere que en la composición reticulable, la mayoría de los grupos C-H activados sean de malonato, es decir, más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70%, lo más preferiblemente más del 80% de todos los grupos C-H activados en la composición reticulable son de malonato y preferiblemente más del 50%, el 60, el 70 y más preferiblemente más del 80% de los componentes A en un polímero son grupos malonato.

50 En otra realización, la composición de reticulación comprende un componente A, por ejemplo un polímero, en el que más del 50%, preferiblemente más del 70%, más preferiblemente más del 80% y lo más preferiblemente más del 90% de los grupos C-H activados son de malonato y un componente separado, por ejemplo otro polímero, oligómero o monómero, que comprende grupos C-H activados no de malonato, por ejemplo, acetoacetato.

55 Los componentes especialmente preferidos que contienen grupos malonato para su uso con la presente invención son los ésteres oligoméricos o poliméricos, éteres, uretanos y ésteres epoxídicos que contienen grupos malonato 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 preferiblemente menos. También pueden usarse monomalonatos ya que tienen 2 C-H reactivos por molécula. Pueden usarse malonatos monoméricos, adicionalmente, como diluyentes reactivos.

### 65 Componente B

Los componentes B 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. Los componentes B adecuados se conocen en la técnica, por ejemplo ésteres de (met-)acrilóilo, (met-)acrilamidas, alternativamente poliésteres basados en ácido maléico, fumárico y/o itacónico (y anhídrido y poliésteres maléicos e itacónicos, poliuretanos, poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos colgantes insaturados activados. Se prefieren acrilatos, fumaratos y maleatos. Lo más preferiblemente, el componente B es un componente con funcionalidad acrilóilo insaturado.

También se prefiere especialmente que el índice de acidez de los componentes que contienen grupos insaturados activados (igual que con cualquiera de los otros componentes usados en la composición) 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.

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 activados por cadena de polímero.

También es posible que los componentes A y B estén presentes en moléculas híbridas que contienen ambos tipos de grupos funcionales.

Normalmente, las concentraciones de los grupos funcionales en los componentes A y B, y su estequiometría relativa, se eligen de manera que pueden esperarse buenas propiedades de película tras el curado, con un uso eficiente de estos grupos funcionales. Normalmente, las estequiometrías C-H/C=C se eligen de manera que son de desde 0,1 hasta 10, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,7 a 3, lo más preferiblemente 0,8/1,5. Para esta razón, el X-H del componente D se añade a los grupos C-H del componente A.

#### Componente C

El catalizador de base C en principio puede ser cualquier catalizador adecuado conocido para catalizar reacciones de RMA. Preferiblemente, en vista de lograr un buen tiempo de empleo útil en combinación con un curado a baja temperatura, la composición reticulable comprende un sistema de catalizador C que comprende una base fuerte bloqueada por un ácido volátil que se activa mediante la evaporación de este ácido. Un sistema de catalizador C adecuado comprende una base fuerte bloqueada por un dióxido de carbono, o las especies catalíticas bloqueadas son de fórmula  $\text{ROCO}_2$ -, siendo R un alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente radical C1 - C4 o hidrógeno, preferiblemente el catalizador comprende un anión de base bloqueada y un catión no ácido, preferiblemente un catión de fosfonio o amonio cuaternario. Los catalizadores C adecuados se describen en el documento WO2011/05546 que se incorpora por lo consiguiente mediante referencia. Se prefiere que el catalizador de reticulación 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 en relación con el peso seco total de la composición reticulable, sin contar cargas particuladas o pigmentos). Alternativamente, el sistema de catalizador C se activa mediante la reacción de un componente epoxi con una amina terciaria, o un anión.

Para los sistemas de catalizador de desbloqueo de  $\text{CO}_2$ , 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, comprendiendo además dicha composición 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.

La composición de reticulación puede comprender un disolvente. Para sistemas de catalizador de desbloqueo de  $\text{CO}_2$ , los inventores además encontraron que pueden lograrse ventajas en el tiempo de empleo útil si en la composición reticulable al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol primario. 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, lo más preferiblemente menos del 30% 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

5 La composición reticulable según la invención comprende entre el 5 y el 95% en peso de un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en metino o metileno activado, y entre el 5 y el 95% en peso de un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (% en peso en relación con el peso total de la composición reticulable) y un sistema de catalizador C que contiene, o que puede generar un catalizador básico que puede activar la reacción de RMA entre los componentes A y B, a niveles de 0,0001 y 0,5 meq/g de componente sólido, una cantidad de componente D presente en cantidades de al menos el 50% en moles en relación con la base generada por el componente C, y menos del 30% en moles de grupos activos C-H del componente A, opcionalmente entre el 0,1 y el 80% en peso de disolvente (preferiblemente menos del 45% en peso), preferiblemente un disolvente orgánico, que contiene preferiblemente al menos el 1% en peso de un alcohol primario y que también contiene preferiblemente el 0,1, preferiblemente el 0,5 - 10 % en peso de agua.

15 Considerando que la composición reticulable es una composición de 2K que sólo se forma poco antes del uso real, la invención también se refiere a un kit de partes para la fabricación de la composición según la invención que comprende una parte 1 que comprende los componentes A y B y la parte 2 que comprende los componentes C y en el que pueden incluirse uno o más componentes D o componentes A2 opcionales en la parte 1 o la parte 2 o ambas.

20 La invención también se refiere al uso del componente D, opcionalmente en combinación con el componente A2, tal como se describe anteriormente como un aditivo para composiciones reticulables mediante la RMA para la mejora del tiempo abierto de la composición reticulable y para la mejora del aspecto y la dureza de la composición curada resultante, en particular un recubrimiento.

25 La invención también se refiere al uso de la composición de reticulación según la invención en un método para la fabricación de composiciones, películas o tintas de recubrimiento y a composiciones, tintas o películas de recubrimiento que comprenden la composición de reticulación según la invención y aditivos adicionales orientados a la aplicación por ejemplo uno o más aditivos de recubrimiento como pigmentos, coligantes, disolventes, etc.

30 La invención también se refiere al uso de composiciones reticulables tal como se describe en el presente documento para la preparación de un recubrimiento en el que preferiblemente el componente D proporciona en dicho recubrimiento un aumento en el tiempo para obtener un nivel de conversión del 30%, de al menos 3, preferiblemente 5, más preferiblemente 10 minutos, preferiblemente menos de 60, más preferiblemente menos de 30 minutos, cuando se compara con el mismo recubrimiento sin el componente D.

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

40 Los *pesos moleculares* notificados se midieron mediante GPC en THF, y se expresaron en pesos equivalentes de poliestireno.

45 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.

50 *Método de tubo y bola para la determinación de tiempo de empleo útil:* Se llena un tubo de ensayo de fondo plano (diámetro interno de 15 mm, longitud de 12,5 cm), que porta dos marcas, separadas por 5 cm entre sí con 20 ml de pintura. Se añade una bola de acero con un diámetro de 8 mm, y se cierra el tubo con un tapón a presión. Se mantiene el tubo con un ángulo de 10° y se permite que la bola de acero ruede sobre la pared del tubo de ensayo. El tiempo necesario para rodar entre las dos marcas se toma como una medida para la viscosidad. El tiempo necesario para duplicar en viscosidad se toma como el tiempo de empleo útil. Si es necesario este tiempo se calcula mediante interpolación lineal entre dos medidas. Este método se usó para las formulaciones pigmentadas. Para las formulaciones transparentes, se llenó un tubo de ensayo de vidrio (longitud de 12 cm, diámetro de 13 mm) con una bola de acero inoxidable de 12 mm de diámetro, y la formulación que va a estudiarse dejando un espacio de cabeza muy limitado, y se cerró. Se registró el tiempo que tardó la bola en caer y pasar una distancia de 5 cm cuando el tubo estaba inclinado verticalmente. Se tomó un promedio con respecto a 2 medidas.

60 *Tiempo de secado del instrumento de registro de secado:* Para determinar el tiempo de secado del instrumento de registro, se aplicó pintura sobre un panel de vidrio con una rasqueta con un hueco de 90 μ. Se midió el tiempo de secado con un instrumento de registro de tiempo de secado electrónico Gardco, tipo DT-5020, ajustado con un tiempo de ciclo de 60 minutos. Se registró el tiempo de secado como el tiempo en el que el elemento puntiagudo ya no dejó un rastro visible sobre la película.

65 *Tiempos de secado de bola de algodón de TNO:* Se midieron los tiempos de secado al polvo y libres de pegajosidad según el denominado método TNO con una porción de algodón hidrófilo. El tiempo de secado al polvo significa el tiempo que es necesario para que el recubrimiento, después de depositar la porción sobre la superficie del recubrimiento y

después de dejarlo ahí durante 10 segundos, no consiga ningún residuo del algodón hidrófilo pegado a la superficie después de eliminar la porción por soplado. Para el tiempo libre de pegajosidad se mantiene lo mismo pero ahora se aplica una carga de peso de 1 kg sobre la porción durante 10 segundos.

5 *Medición de dureza Persoz:* La dureza pendular de Persoz se midió en una habitación aclimatada a 23°C, y una humedad relativa del 55+/-5%. La dureza se mide con un péndulo según Persoz tal como se describe en la norma ASTM D 4366. Para los paneles con gradiente de grosores de capa, se mide la dureza en diferentes puntos y se mide el grosor de capa correspondiente. Si es necesario, se calcula la dureza a un determinado grosor de capa mediante interpolación lineal de la medida a dos grosores de capa diferentes. Los grosores de capa se midieron con un dispositivo Fischer Permascope MP40E-S.

10 *Evaluación óptica de pinturas pigmentadas pulverizadas:* Se pulverizó pintura con una pistola pulverizadora Devilbiss, boquilla FF-1,4 con una presión de aire de 3,5 bar. Se pulverizó la pintura en una capa continua sobre la superficie completa de un panel de acero de 55x10 cm. Se pulverizó una capa consecutiva empezando a 10 cm del borde derecho. Se acumularon varias capas, moviendo hacia la derecha de modo que se acumuló un gradiente de grosores de capa desde la izquierda hacia la derecha. Se permitió que las películas se secan horizontalmente a 23°C, 45% de HR. Los grosores de capa se midieron con un dispositivo Fischer Permascope MP40E-S. A un grosor de capa de 100  $\mu$ , se tomó una imagen con un microscopio Olympus SZX10 (1X magn) equipado con una cámara digital.

15 *Análisis con dispositivo Wavescan:* Se analizaron los paneles tal como se describe anteriormente usando el dispositivo Wavescan II de Byk instruments. Se almacenaron los datos usando el software Autochart de Byk. Se realizó el análisis en la dirección perpendicular al gradiente de grosores. En este instrumento la luz de un diodo láser pequeño se refleja por la superficie de la muestra con un ángulo de 60°, y se detecta la luz reflectada en el ángulo de brillo (60° opuestos). Durante la medida, el "dispositivo Wavescan" se mueve a lo largo de la superficie de muestra a lo largo de una longitud de barrido de aproximadamente 10 cm, registrándose un punto de datos cada 0,027 mm. La estructura de superficie de la muestra modula la luz del diodo láser. La señal se divide en 5 intervalos de longitud de onda en el intervalo de 0,1-30 mm y se procesa mediante filtrado matemático. Para cada uno de los 5 intervalos se calcula un valor característico (Wa 0,1-0,3 mm, Wb 0,3-1,0 mm, Wc 1,0-3,0 mm, Wd 3,0-10 mm, We 10-30 mm) así como los valores del dispositivo Wavescan normales de onda larga (LW, aproximadamente 1-10 mm) y onda corta (SW, aproximadamente 0,3-1 mm).

20 Valores bajos significan una estructura de superficie lisa. Adicionalmente se instala una fuente de luz LED en el DOI de Wavescan y se ilumina la superficie con 20 grados después de pasar una abertura. Se detecta la luz dispersada y se mide un denominado valor de matidez (du, <0,1 mm). Usando los tres valores del intervalo de onda corta Wa, Wb y du, se calcula un valor de DOI. (véase Osterhold *et al.*, Progress in Organic Coatings, 2009, vol. 65, n.º 4, págs. 440-443).

25 Las siguientes abreviaturas se usaron para sustancias químicas usadas en los experimentos: DiTMPTA es tetraacrilato de di-trimetilolpropano (obtenido de Aldrich (PM = 466 g/mol)) o usado como Sartomer SR355 (suministrado comercialmente por Sartomer); Disperbyk 163 es un dispersante comercialmente suministrado por Byk; Byk 310 y 315 son aditivos comercialmente suministrados por Byk; Kronos 2310 es un pigmento de TiO<sub>2</sub> comercialmente suministrado por Kronos, TBAH es hidróxido de tetrabutilamonio, BuAc es acetato de butilo, MEK es metil etil cetona (2-butanona); EtAcAc es acetoacetato de etilo; DEC es carbonato de dietilo; IPA es isopropanol; TA es temperatura ambiente.

#### Preparación de malonato-poliéster A

30 En un reactor provisto de una columna de destilación cargada con anillos de Raschig se aportaron 17,31 mol de neopentilglicol, 8,03 mol de anhídrido hexahidroftálico y 0,0047 mol de ácido butilestánnico. Se polimerizó la mezcla a 240°C bajo nitrógeno hasta un índice de acidez de 0,2 mg de KOH/g. Se enfrió la mezcla hasta 130°C y se añadieron 10,44 mol de malonato de dietilo. Se calentó la mezcla de reacción hasta 170°C y se eliminó etanol a presión reducida. El material casi incoloro se enfrió y se diluyó con 420 g de acetato de butilo hasta un contenido en sólidos del 90%. La resina final tenía un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g de sólido, un valor de OH de 20 mg de KOH/g de sólido y un peso molecular promedio en peso de 3400 Da.

#### Disolución de catalizador C

35 Se preparó la disolución de catalizador haciendo reaccionar 59,4 g de una disolución de TBAH (40% en agua) con 13,5 g de DEC (reaccionando durante la noche a TA), con 14,5 g de isopropanol como codisolvente, tras el correspondiente desarrollo de especies de etocarbonato. La valoración indicó que el bloqueo se completó, y que la concentración de base bloqueada era de 0,83 meq/g de disolución.

#### Disolución de catalizador C2

40 A 43,6 g de una disolución acuosa de TBAH al 45% se le añadieron 36,6 g de isopropanol y 60g de DEC. Después de reposar durante la noche se filtró la mezcla sobre papel. La valoración mostró que el catalizador contenía 0,52 meq de base bloqueada por gramo de disolución.

#### Disolución de catalizador C3

Se preparó la disolución de catalizador C3 haciendo reaccionar 39,9 g de una disolución TBAH (40% en metanol) con 8,6 g DMC y 6,5 g de metanol adicionales (reaccionando durante la noche a RT). Se filtró la disolución algo turbia sobre un filtro de papel doblado, dando como resultado una disolución transparente. La valoración indicó que el bloqueo se completó, y que la concentración de base bloqueada era de 1,14 meq/g de disolución.

5 Formulación de ejemplo comparativo 1. Formulaciones de ejemplo 1-4

Se prepararon formulaciones basándose en una resina donadora de malonato A, DiTMPTA como resina donadora de acrilóilo, y la cantidad indicada de succinimida, y se diluyó hasta una viscosidad de 160 mPas con una mezcla de MEK/BuAc 1:1 en volumen. Esto se mezcló con una cantidad de disolución de catalizador C1. Se enumeran en la tabla A los detalles de la composición global. Las cantidades de catalizador son de 50 meq/g de sólido, niveles de agua son del 1,8% en peso, isopropanol al 0,7% en peso, nivel de etanol estimado al 0,2% en peso.

15 Tabla A

Código	Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
éster de malonato A / g	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
di-TMPTA / g	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
succinimida / mg	0	149	174	199	298
% en moles de succinimida con respecto a cat	0	150	175	200	300
MEK/BuAc (1:1) / g	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
catalizador C / g	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

De estas formulaciones, se determinó el comportamiento de secado a temperatura ambiente para películas que conducen a un grosor de película seca de aproximadamente 70-75  $\mu$  seguido de pruebas de secado de bola de algodón de TNO, y desarrollo de la dureza pendular de Persoz; también se enumeran estos resultados en la tabla B.

20 Tabla B

Código	Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
% en moles de succinimida con respecto a cat	0	150	175	200	300
secado mediante TNO					
secado al polvo (min)	10 min	25 min	25 min	30 min	65 min
libre de pegajosidad (min)	10 min	30 min	30 min	35 min	70 min
Dureza Persoz (s) después de tiempo a TA:					
4 h	31			107	132
1 noche	42			126	152
1 semana	66	131	137	146	231

25 Puede verse que mientras que el ejemplo comparativo 1 muestra un secado extremadamente rápido, los niveles de dureza Persoz reales son bajos probablemente debido a un atrapamiento de disolvente en el sistema. Además, el aspecto de este ejemplo comparativo 1 es deficiente. Tras la adición de niveles bajos de succinimida (ligeramente superiores a los niveles de catalizador usados), se ve algún retardo del secado, pero dando todavía tiempos de secado considerados como rápidos; sin embargo, también puede observarse que se mejora mucho el desarrollo de la dureza Persoz. Simultáneamente, las películas de ejemplo con succinimida presentan un mejor aspecto que el ejemplo comparativo 1.

30 Se prepararon las formulaciones de ejemplo 5-7, y formulaciones de ejemplo comparativo 2-3 como pinturas pigmentadas, que tienen composiciones tal como se tabula en la tabla C (cantidades en gramos).

35 Tabla C

Código	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Comp. 2	Comp. 3
Sartomer SR355	38,19	38,19	38,19	38,19	39,19
Disperbyk 163	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39
Kronos 2310	80,12	80,12	80,12	80,12	80,12
poliéster de malonato A	58,70	67,69	67,69	58,70	67,69
Sartomer SR 355	4,22	1,15	1,15	4,22	4,22
EtAcAc	4,81	0,00	0,00	4,81	0,00
Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

succinimida	0,79	0,79	1,58	0,00	0,00
BuAc	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
MEK	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
disolución de catalizador C2	9,34	9,34	9,34	9,34	9,34
tiempo de secado del instrumento de registro (min)	14	15	44	4,3	8
tiempo de empleo útil (min)	39	35	37	17	29
Dureza Persoz (s) después de 24 h (película seca de 50 mu)	147	147	145	85	66

- Se midió el tiempo de empleo útil de estas pinturas pigmentadas, y se determinaron los tiempos de secado de estas pinturas extendidas sobre paneles de vidrio con un instrumento de registro de secado. También se aplicaron estas pinturas mediante pulverización sobre un panel de acero para obtener un panel con gradiente de grosores de película.
- 5 Se determinó la dureza Persoz a un grosor de película seca de 50 mu después de 24 h de curado a TA; se tomaron imágenes de microscopio de los recubrimientos resultantes sobre estos paneles a un grosor de película seca de aproximadamente 100 mu (apéndice: fotografías). También se midió el tiempo de empleo útil de estas pinturas. Los resultados se incluyen en la tabla C.
- 10 Puede observarse de una comparación entre el ejemplo comparativo 3 y los ejemplos 6 y 7, que la adición de succinimida a la formulación proporciona ventajas claras en cuanto a acumulación de dureza Persoz, y alguna ventaja en cuanto al tiempo de empleo útil. El ejemplo 7, con un mayor nivel de succinimida, muestra un aumento significativo en el tiempo de secado, sin embargo el valor de 44 minutos todavía puede considerarse un valor de aceptable a bueno. El aspecto de paneles de los ejemplos 6 y 7 es mucho mejor que el de los paneles del ejemplo comparativo 3, como
- 15 puede juzgarse comparando las fotografías de microscopio, mostrando el ejemplo comparativo 3 muchos más defectos (apéndice: fotografías).
- Pueden extraerse conclusiones similares a partir de una comparación entre el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 5, basándose ahora en una formulación con acetoacetato incluido aparte de malonato como grupos donadores de la RMA.
- 20 El ejemplo 5 (con succinimida añadida) presenta una mayor dureza Persoz, un mejor tiempo de empleo útil, y un mejor aspecto (apéndice: fotografías) que el ejemplo comparativo 2 (que no contiene succinimida).
- El ejemplo 8 se preparó y se evaluó de manera similar tal como se comentó anteriormente para los ejemplos 5-7, la composición y resultados se dan a continuación en la tabla D (cantidades en gramos). Puede verse que la presencia
- 25 adicional de 1,2,4-triazol (cuando se compara con el ejemplo 6) conduce a una mejora significativa en el tiempo de empleo útil, conservándose otras ventajas.

Tabla D

Código	Ej. 8
Sartomer SR355	38,19
Disperbyk 163	2,39
Kronos 2310	80,12
Poliéster de malonato A	67,69
Sartomer SR 355	1,15
EtAcAc	0,00
Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,60
1,2,4-triazol	0,96
Succinimida (s)	0,79
BuAc	2,52
MEK	7,20
disolución de catalizador C2	9,34
tiempo de secado del instrumento de registro (min)	16
Tiempo de empleo útil (min)	70
Dureza Persoz (s) después de 24 h (película seca de 50 mu)	147

- 30 Las formulaciones de ejemplo 9 y 10, y formulaciones de ejemplo comparativo 4 y 5 se formularon y evaluaron de forma parecida, ahora también incluyendo análisis con el dispositivo Wavescan para tener una indicación cuantitativa de la calidad del aspecto. Las composiciones y los resultados se dan en la tabla E (cantidades en gramos).

35 Tabla E

Código	Ej. 9	Ej. 10	Comp. 4	Comp. 5
Sartomer	19,07	19,07	19,07	19,07
Disperbyk 163	1,19	1,19	1,19	1,19
Kronos 2310	40,01	40,01	40,01	40,01

Poliéster de malonato A	29,35	33,85	29,35	33,85
Sartomer SR 355	2,11	0,58	2,11	0,58
EtAcAc	2,41	-	2,41	-
Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,30	0,30	0,30	0,30
Succinimida	0,40	0,40	-	-
BuAc	1,26	1,26	1,26	1,26
MEK	3,60	3,60	3,60	3,60
Disolución de catalizador C2	4,67	4,67	4,67	4,67
Dureza Persoz (s) a 50 $\mu$	122	125	97	93
Grosor de capa ( $\mu$ )	51	56	58	58
du (matidez)	6,30	6,40	8,80	11,30
Onda larga	3,80	1,90	5,30	7,80
Onda corta	2,20	6,40	18,20	24,10
DOI (Dorigon)	94,10	93,90	91,50	88,40
Grosor de capa ( $\mu$ )	92	93	92	86
du (matidez)	5,90	8,70	11,60	23,40
Onda larga	1,00	3,70	11,50	25,10
Onda corta	9,50	24,90	29,70	60,60
DOI (Dorigon)	94,10	90,20	88,10	74,90

La formulación de ejemplo 9 puede compararse con la formulación de ejemplo comparativo 4, la formulación de ejemplo 10 puede compararse con la formulación de ejemplo comparativo 5, siendo la diferencia la presencia de cantidades bajas de succinimida. Puede concluirse a partir de ambas comparaciones que la presencia de succinimida, aparte de la dureza Persoz mejorada, conduce a valores significativamente mejorados de la rugosidad de onda larga y onda corta, matidez y DOI.

#### Ejemplo 11: Impacto sobre la cinética de conversión

La conversión de los acrilóilos en el sistema puede seguirse por FTIR, enfocándose en la banda de 809  $\text{cm}^{-1}$  característica del acrilóilo. Haciendo esto, puede hacerse visible el impacto de succinimida añadida con respecto a la conversión total. Dos sistemas se formularon (según las composiciones de ejemplo comparativo 1 (sin succinimida) y la formulación de ejemplo 1 (con el 150% de succinimida en relación con los sólidos). La figura 1 compara la conversión de estos sistemas después de la aplicación encima de un cristal de ATR, analizando el haz IR las capas más profundas, cerca del sustrato. La conversión inicial de la formulación sin la succinimida es rápida, lo que también es la causa del atrapamiento de disolvente y problemas de aspecto potenciales. Puede verse que la adición de succinimida, incluso a estos niveles muy bajos, conduce a un retardo significativo de la conversión inicial; simultáneamente, ilustra que después de este periodo de retardo inicial, la tasa de conversión se acelera, de modo que la velocidad de curado frente a mayores conversiones todavía es rápida después de este retardo inicial.

#### Ejemplo 12. Determinación de la reactividad en la adición de Michael de succinimida

Se disolvieron 5 gramos de succinimida (50,5 mmol) en una mezcla de 42 gramos de acrilato de butilo y 42 gramos de metanol, y se mantuvo a temperatura ambiente como tal, o después de añadir una base fuerte (9,82 gramos de una disolución 1,12 meq/g de hidróxido de tetrabutilamonio en metanol, 11 meq). Posteriormente, se determina la concentración de succinimida en función del tiempo tomando muestras, neutralizando con un exceso conocido de HCl en agua, y la retrotitulación con una disolución de KOH. Sin iniciación de base, no se observa una pérdida significativa de succinimida N-H en esta disolución en dos semanas. Con la base añadida, puede observarse que la concentración de succinimida desciende con el tiempo, tal como se ilustra en la tabla F a continuación. La concentración de succinimida se expresa como % en relación con el nivel teórico basándose en las cantidades usadas.

Tabla F

Tiempo (min)	Succinimida restante (%)
3	99
30	87
60	77
120	60
180	48

A este nivel de catalizador ([succinimida]/[base] = 5), se tarda aproximadamente una hora en perder el 25% de los protones ácidos de succinimida que van a consumirse.

Usando el mismo método, también se determinó la reactividad para otros diversos componentes; como referencia, se usó una configuración similar para la reactividad de malonato de dimetilo en estas condiciones (sólo en este caso, se

determinó el nivel de DMM restante con CG). La tabla G enumera los resultados de las reactividades relativas para la adición de Michael, expresadas como un número que indica el aumento inicial del % de conversión, por minuto, en estas condiciones. Puede observarse que en todos los casos, esta reactividad intrínseca es significativamente inferior a la de un malonato, pero todavía está presente.

5

Tabla G

Tasas de conversión relativa

malonato de dimetilo	42
succinimida	0,33
benzotriazol	0,29
1,2,4-triazol	0,91
5,5-dimetilhidantoína	0,03
bencenosulfonamida	0,11

10

Ejemplo 13:

En la tabla H, se enumeran resultados adicionales que ilustran el efecto beneficioso sobre la acumulación de dureza de diversas composiciones según la invención.

15

Se prepararon formulaciones de 15 g de poliéster de malonato A, 6,1 g de DTMPA, 1,5 g de n-propanol, 0,84 g de disolución de catalizador C-3 (1,14 meq de base/g, 50 meq/g de sólidos en la formulación), y una cantidad de componente X-H facilitada en la tabla 103 a continuación; se aplicaron las películas mediante estirado sobre vidrio con un grosor de película seca de aprox. 60  $\mu$ , o 80  $\mu$ , y se determinó la dureza Persoz (s) después de 1, 7 y 28 días a TA: se muestran los resultados en la tabla H. Se ilustra el impacto beneficioso sobre la acumulación de dureza en los ejemplos según la invención.

20

Tabla H:

ejemplo	aditivo	cantidad (mg)	% con respecto a la base	dlt (mu)	PH (1 d)	PH (7 d)	pH (28 d)
comparativo	ninguno			64	52	89	132
				84	31	63	98
A	1,2,4-triazol	131	200%	53	69	98	160
		65	100%	81	50	69	123
				48	72	117	180
B	etosuximida	267	200%	79	33	65	106
		135	100%	46	146	203	249
				67	116	151	196
C	isatina	278	200%	51	107	141	225
		140	100%	84	66	113	153
				50	88	131	170
				80	64	88	125
D	succinimida	187	200%	50	67	119	155
		93	100%	82	46	85	119
				58	117	138	190
				77	90	112	149
E	55-DMH	242	200%	66	72	98	128
		121	100%	82	61	98	131
				65	92	105	142
				87	72	81	113
F	bencenosulfonamida	297	200%	58	92	100	135
		148	100%	72	87	97	121
				55	93	122	161
				81	52	76	106
G	benzotriazol + succinimida	112+102	100+100%	63	71	97	148
				83	65	75	123
				69	71	X	129
				85	42	X	121
H	nitrometano	120	200%	60	x	126	X
				80	X	102	x
I	fenol	179	200%	55	x	160	X
				80	X	127	x

Ejemplo 14.

5 Se prepararon formulaciones con componentes tal como indica en la tabla 104. Se facilita la dureza Persoz un día después de la aplicación (pulverización sobre paneles de perpiaño) a TA. Los grosores de capa típicos fueron de 60-80 mu. El valor de dureza del ejemplo comparativo sin componentes de N-H fue de 64 s. Puede observarse que el uso de succinimida, etosuximida, isatina y 2-metil-4-nitroimidazol es favorable para la acumulación de dureza. El diluyente usado era una mezcla 1: (en peso) de acetato de butilo y MEK; se preparó la disolución de catalizador de manera similar a C-1, y tenía una concentración de 0,7 meq de base/g. Se enumeran los resultados y las composiciones en la tabla I.

10

Tabla I

Ejemplo	A	B	C	D	E	F	G	H
Sartomer SR355	8,43	8,43	8,41	8,30	8,39	8,39	8,43	8,43
Disperbyk 163	0,53	0,53	0,53	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53
Kronos 2310	17,68	17,68	17,64	17,41	17,59	17,60	17,68	17,68
Malonato PE A	14,73	14,73	14,70	14,51	14,65	14,67	14,73	14,73
Sartomer SR355	0,63	0,63	0,63	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63
EtAcAc	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
Byk 310/315 [1:4]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
EtOH	1,21	1,21	1,21	1,20	0,00	1,04	1,21	1,21
BuAc	0,00	0,56	0,56	0,55	0,56	0,56	0,00	0,56
MEK	0,00	1,59	1,58	1,56	1,58	1,58	0,00	1,59
Diluyente	0,20	1,34	0,90	0,26	1,55	0,00	0,20	1,34
succinimida (5% en MEK)	4,37							
succinimida (20% en DMSO)		1,09	1,64					
Isatina (16,7% en DMSO)				2,88				
etosuximida (20% en etanol)					2,33			
2-Me-4-NO2-imidazol (13,3 % en DMSO)						2,79		
succinimida (5% en mek)							4,37	
succinimida (20% en DMSO)								1,09
disolución de catalizador (0,7 meq/g)	1,58	1,58	1,57	1,55	1,57	1,57	1,58	1,58
Dureza Persoz (s)		99	110	84	169	110	147	107
(duplo)	147	100	108	87	171	110	147	110

15

Ejemplo 15.

Se prepararon formulaciones, se aplicaron mediante pulverización a paneles de perpiaño y se secaron a TA. Se analizó el aspecto de los paneles con un instrumento Wavescan de Byk. Se notifican la dureza pendular (en s, después de 1 día), y los números de onda larga/onda corta (un número menor es mejor) en la tabla J, junto con datos de composición. Puede observarse el efecto ventajoso de las formulaciones según la invención sobre la dureza y el aspecto. La disolución de catalizador era como en el ejemplo 14; el diluyente usado era una mezcla 1:1 (en peso) de acetato de butilo y MEK.

20

Tabla J (ejemplo 15)

ejemplo	COMP	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Sartomer SR355	177,0	176,6	177,9	179,2	178,8	178,0	177,3	178,0	178,0	178,0
Disperbyk 163	11,1	11,1	11,1	11,2	11,2	11,1	11,1	11,2	11,2	11,2
Kronos 2310	371,0	370,3	373,1	375,8	374,9	373,3	371,8	375,0	375,0	375,0
Malonato PE A	298,0	297,3	299,5	309,1	308,4	307,1	305,8	309,0	308,0	308,0
Sartomer SR355	17,0	16,9	17,1	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
EtAcAc	16,5	16,5	16,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Byk 310/315 [1:4]	2,8	2,8	2,8	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Succinimida	0,0	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	0,0	0,0
Benzotriazol	0,0	7,5	0,0	2,3	4,6	8,9	13,0	0,0	2,3	4,6
MEK	33,0	33,3	33,5	37,5	37,4	37,2	37,1	37,5	37,4	37,4
BuAc	11,7	11,7	11,7	13,1	13,1	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1
PrOH	5,6	5,5	5,6	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Diluyente	46,2	46,2	46,6	52,0	51,9	51,7	51,5	52,0	52,0	52,0
Disolución de catalizador (0,7 meq/g)	25,0	24,9	25,1	24,1	24,1	24,0	23,9	24,1	24,1	24,1
grosor de capa (µm)	75,0	74,6	75,4	70,0	75,4	76,2	77,2	75,0	75,0	75,0
dureza Persoz	50,0	134,0	132,0	136,0	132,0	129,0	122,0	112,0	120,0	132,0
Onda larga	17,0	1,2	1,7	1,9	1,4	1,1	1,1	13,5	11,0	7,0
Onda corta	35,0	8,6	12,2	13,0	11,9	8,7	7,4	7,4	19,0	12,0
grosor de capa (µm)	143,0	150,0	136,0	150,0	150,0	144,0				
dureza Persoz	79,0	62,0	79,0	71,0	72,0	79,0				
Onda larga	1,1	1,1	1,1	0,9	0,7	0,6				
Onda corta	6,5	9,5	9,9	8,1	6,4	6,2				

## REIVINDICACIONES

1. Composición reticulable que comprende
  - a. un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (el grupo donador de la RMA), y
  - b. un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (el grupo aceptor de la RMA), y
  - c. un sistema de catalizador C que contiene, o puede generar un catalizador básico que puede activar la reacción de RMA entre los componentes A y B,
  - d. caracterizado porque la composición reticulable comprende además un componente D que contiene grupos X-H que también es un donador de la adición de Michael que puede reaccionar con el componente B bajo la acción de catalizador C, en la que X es N, P, O, S o en la que X es C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), en la que el componente A es malonato o acetoacetato y en la que el grupo X-H del componente D tiene una mayor acidez que los grupos C-H en el componente A, caracterizándose porque componente D tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad menor que el de los grupos C-H en el componente A.
2. Composición reticulable según la reivindicación 1, en la que los grupos aceptores de la RMA en el componente B son grupos acrilóilo.
3. Composición reticulable según la reivindicación 1 ó 2, en la que los grupos donadores de la RMA en el componente A se originan predominantemente a partir de grupos malonato, preferiblemente más del 50% de los componentes A son grupos malonato.
4. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizándose el grupo X-H del componente D por un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos dos unidades, menor que el de los grupos C-H predominantes en el componente A.
5. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el pKa del grupo X-H en el componente D es inferior a 13, preferiblemente inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11, lo más preferiblemente inferior a 10; es preferiblemente superior a 7, más preferiblemente 8.
6. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a al menos el 50% en moles, preferiblemente al menos el 100% en moles, lo más preferiblemente al menos el 150% en moles en relación con la cantidad de base que va a generarse por el catalizador C, y en la que los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a no más del 30% en moles, preferiblemente no más del 20 en relación con grupos donadores de C-H del componente A.
7. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que en el componente D que contiene grupos X-H el X es C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), preferiblemente nitrometano o en el que el X es O, preferiblemente un compuesto aromático de hidroxilo.
8. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el componente D es un compuesto de aza-ácidos (X es N) que comprende preferiblemente una molécula que contiene el N-H como parte de un grupo Ar-NH-(C=O), -(C=O)-NH-(C=O)-, o de un grupo -NH-(O=S=O)- o un heterociclo en el que el nitrógeno del grupo N-H está contenido en un anillo heterocíclico.
9. Composición reticulable según la reivindicación 8, en la que el componente D es un derivado de imida, preferiblemente cíclico, preferiblemente una succinimida o glutarimida opcionalmente sustituida, o en la que el componente D es un derivado de hidantoína, preferiblemente 5,5-dimetilhidantoína, o en la que el componente D es una sulfonamida, preferiblemente una sulfonamida aromática como benceno- o toluenosulfonamida, o en la que el componente D es un heterociclo que contiene grupos N-H, preferiblemente un triazol, pirazol o imidazol sustituido o no sustituido, preferiblemente 1,2,4-triazol, benzotriazol o 2-metil-4-nitroimidazol.
10. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la composición de reticulación comprende cerca de uno o más diferentes componentes D, un componente A2 que comprende protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados que tiene una mayor acidez que el componente A y que también es reactivo mediante la RMA frente al componente B, siendo A2 preferiblemente un acetoacetato o una acetilacetona.
11. Composición reticulable según la reivindicación 10, en la que los grupos C-H en el componente A2 están presentes en una cantidad de entre el 1 y el 50% en moles preferiblemente el 5 - 40% en moles (con respecto

al C-H total en el donador de la RMA A)

12. Composición reticulable según las reivindicaciones 1 a 11, que comprende
- 5 a. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos y de componentes A2, preferiblemente un benzotriazol, acetoacetato o acetilacetona, y adicionalmente
- b. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol, preferiblemente compuestos ácidos N-H, lo más preferiblemente una succinimida.
- 10 13. Composición reticulable según la reivindicación 12 que comprende
- a. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos y
- 15 b. uno o más componentes A2, y adicionalmente
- c. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol.
14. Composición reticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 – 13, que comprende
- 20 a. entre el 5 y el 95% en peso de un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en metino o metileno activado, y
- b. entre el 5 y el 95% en peso de un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (% en peso en relación con el peso total de la composición reticulable) y
- 25 c. un sistema de catalizador C que contiene, o puede generar un catalizador básico que puede activar la reacción de RMA entre los componentes A y B, a niveles de 0,0001 y 0,5 meq/g de componentes sólidos,
- 30 d. una cantidad de componente D presente en cantidades de al menos el 50% en moles en relación con la base generada por el componente C, y menos del 30% en moles de grupos activos C-H del componente A
- e. opcionalmente entre el 0,1 y el 80% en peso de disolvente (preferiblemente menos del 45% en peso) preferiblemente un disolvente orgánico, que contiene preferiblemente al menos el 1% en peso de un alcohol primario y que también contiene preferiblemente el 0,1, preferiblemente el 0,5 - 10% en peso de agua.
- 35 15. Kit de partes para la fabricación de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende una parte 1 que comprende los componentes A y B y una parte 2 que comprende el componente C y en el que puede incluirse uno o más componentes D o componentes A2 opcionales en la parte 1 o la parte 2 o ambas.
- 40 16. Mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA que comprende
- 45 a. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes A2 que comprende protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados, preferiblemente acetoacetato o acetilacetona, y de componentes de triazol sustituidos o no sustituidos, preferiblemente triazol o benzotriazol, y adicionalmente
- b. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D que contienen grupos X-H no de triazol en los que X es N, P, O o S o en los que X es C como parte de un grupo metilo ácido (CH<sub>3</sub>), preferiblemente componentes D que contienen N-H, lo más preferiblemente una succinimida.
- 50 17. Mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA según la reivindicación 16, que comprende
- 55 a. uno o más componentes A2, preferiblemente acetoacetato o acetilacetona, y adicionalmente
- b. uno o más componentes seleccionados del grupo de triazoles sustituidos o no sustituidos, preferiblemente benzotriazoles o triazoles, y
- 60 c. uno o más componentes seleccionados del grupo de componentes D no de triazol.
18. Mezcla de aditivo de recubrimiento mediante la RMA según la reivindicación 16 ó 17, en la que el pKa del grupo X-H en el componente D está entre 7 y 13, preferiblemente es inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11, lo más preferiblemente inferior a 10; y preferiblemente superior a 7, más preferiblemente 8.
- 65 19. Uso del componente D descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, opcionalmente en combinación con el componente A2 o de las mezclas de aditivo de recubrimiento mediante la RMA según las

reivindicaciones 16 a 18, para la mejora del aspecto y la dureza de un recubrimiento curado compuesto por una composición reticulable mediante la RMA que comprende un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (el grupo donador de la RMA), y un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (el grupo aceptor de la RMA) y un catalizador de reticulación C, en la que el grupo X-H del componente D tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad, preferiblemente dos unidades, menos que el de los grupos C-H en el componente A.

5

20. Uso de la composición de reticulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 15, para la fabricación de composiciones, películas o tintas de recubrimiento.

10

21. Composición de recubrimiento que comprende la composición de reticulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 15 y que comprende además uno o más aditivos de recubrimiento como pigmentos, coligantes, disolventes etc.

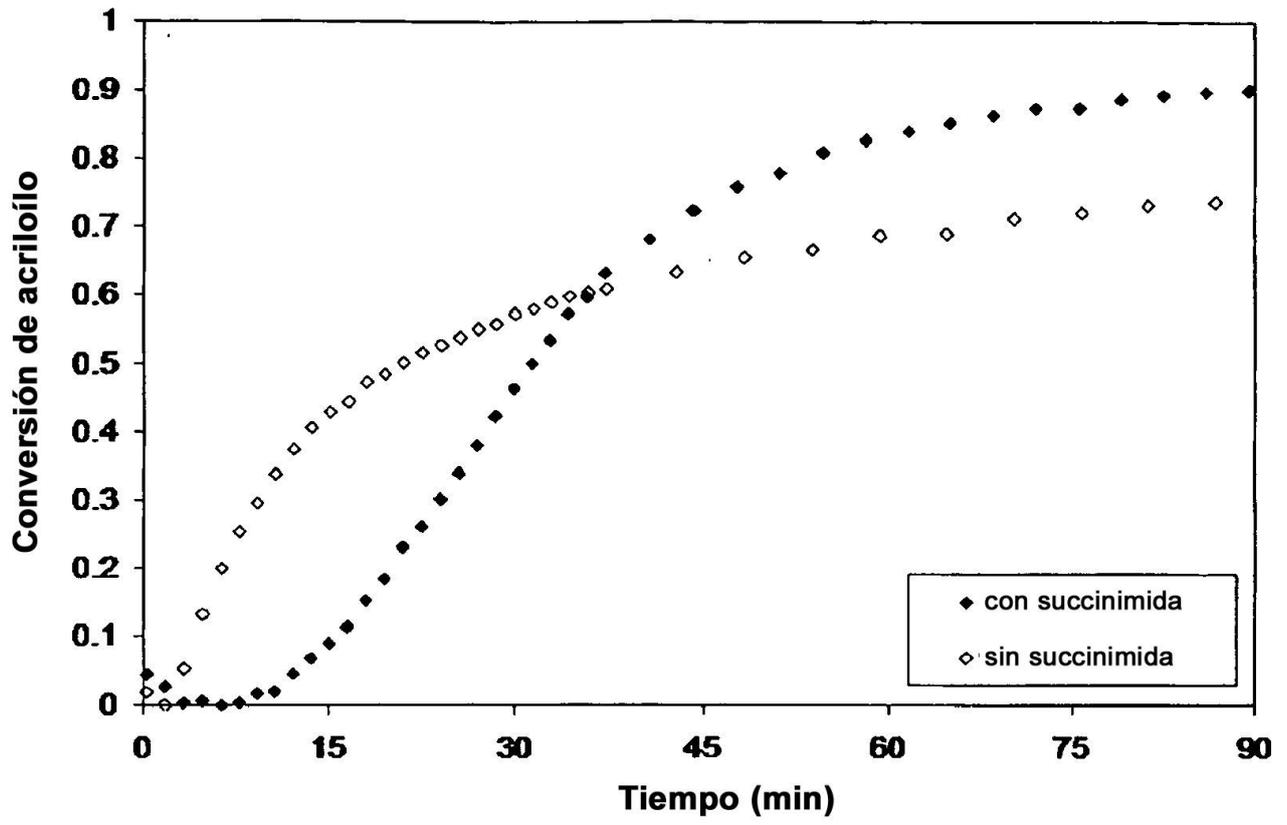
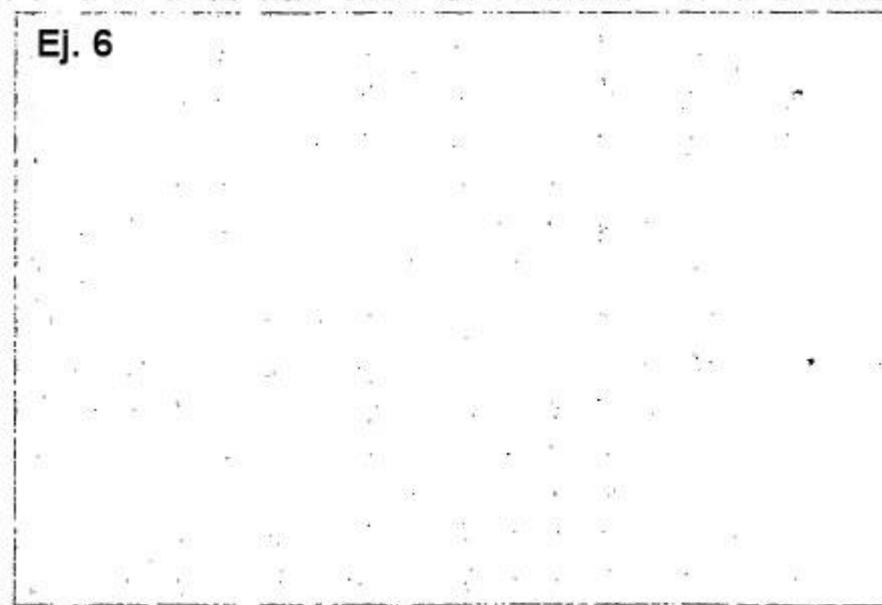


Fig. 1

**Apéndice: Fotografías de recubrimientos curados**

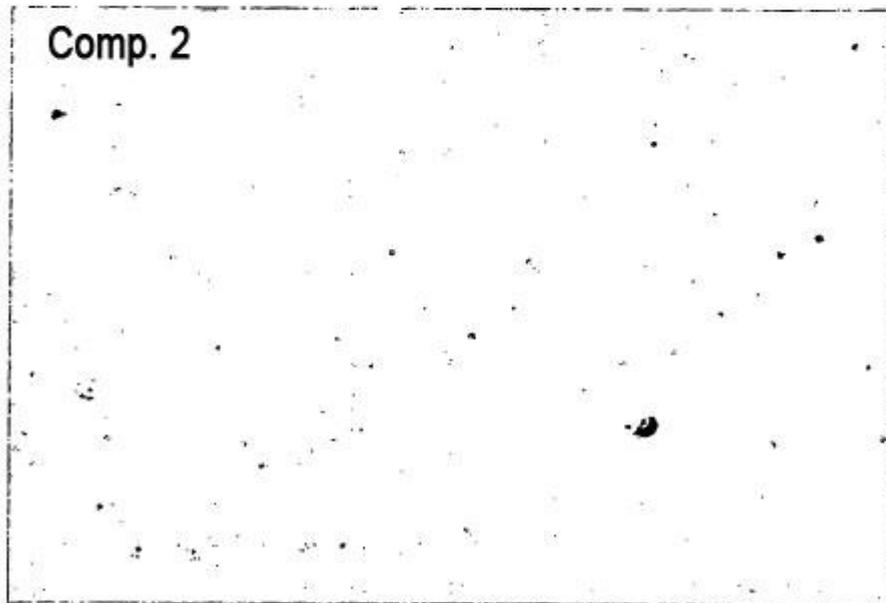
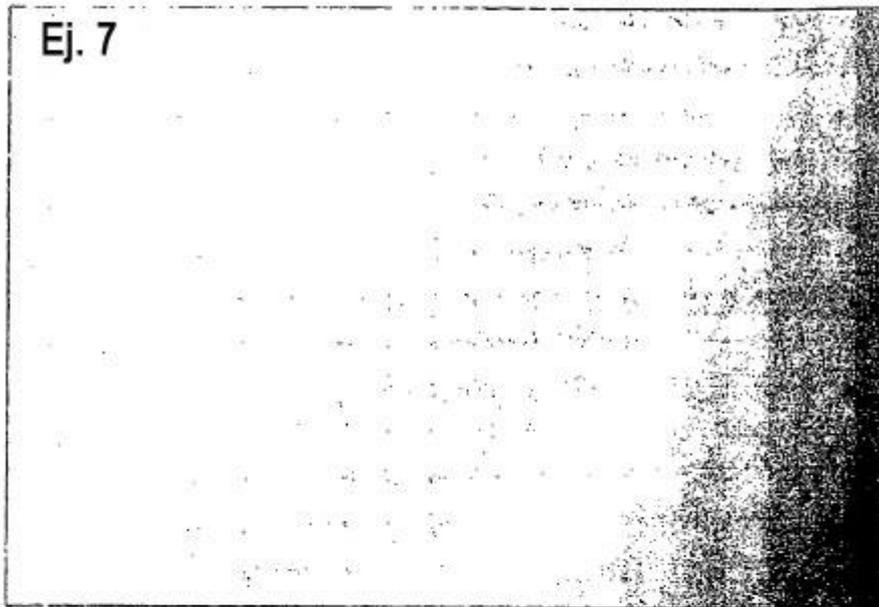


**Fig. 2**

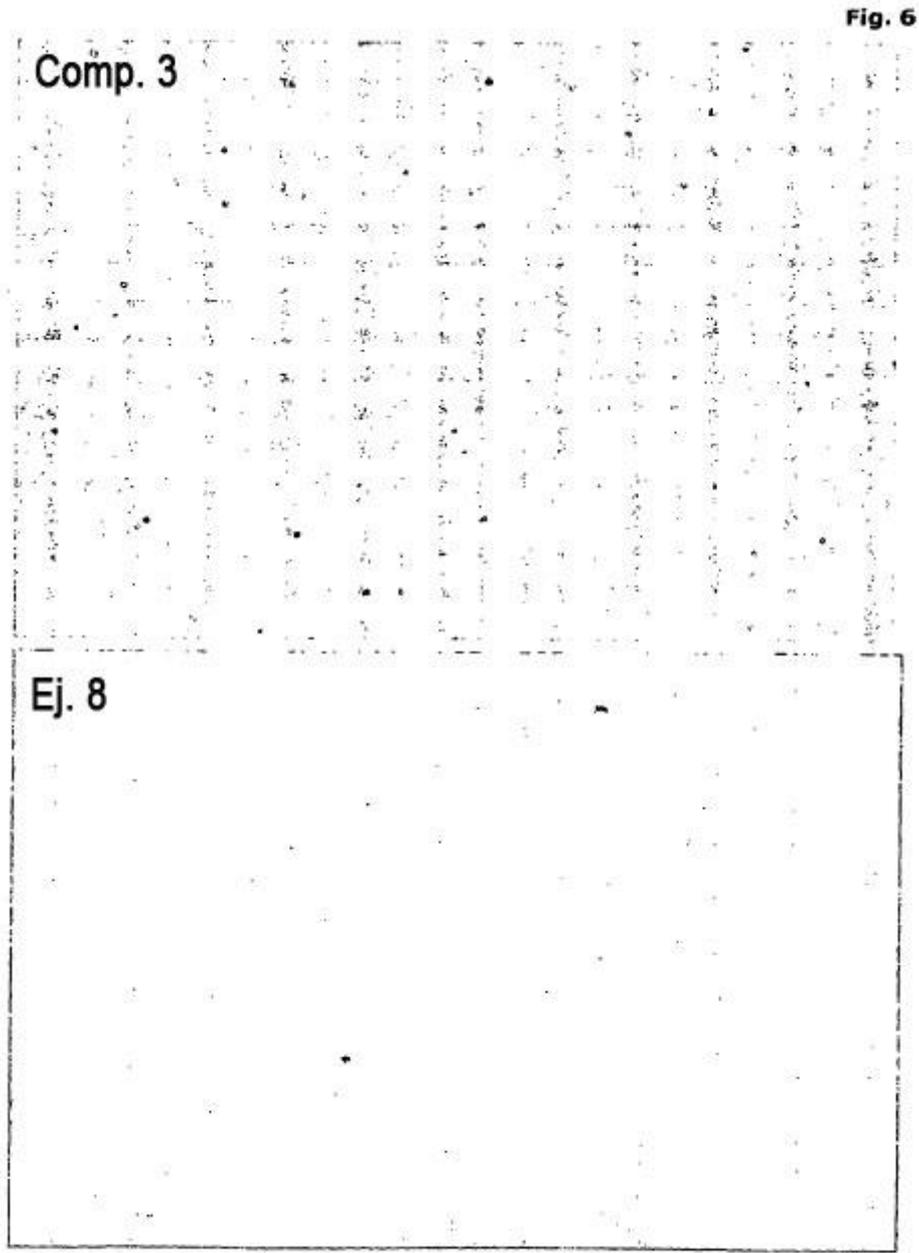


**Fig. 3**

**Fig.4**



**Fig.5**



**Fig. 6**

**Fig. 7**