

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 380**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 15186405 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2985308**

54 Título: **Composición reticulable**

30 Prioridad:

07.04.2010 EP 10159253

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

26.10.2017

73 Titular/es:

ALLNEX NETHERLANDS B.V. (100.0%)

Synthesebaan 1

4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;

SCHUTYSER, JAN ANDRE JOZEF;

DOLPHIJN, PAULUS JOZEF;

BUSER, ANTONIUS JOHANNES WILHELMUS;

ELFRINK, PETRUS JOHANNES MARIA DAVID;

GESSNER, MICHAEL ANTHONY y

SHALATI, MOHAMAD

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 639 380 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 comprende al menos un componente reticulable y un catalizador de reticulación de base latente, cuya composición reticulable tiene preferiblemente un contenido en sólidos de al menos el 55 % en peso (peso seco tras la reticulación con respecto al peso total de la composición de reticulación). 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 componente con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados reaccionan y se reticulan entre sí en presencia de un catalizador de base fuerte. La invención se refiere además a una composición de recubrimiento que comprende la composición reticulable según la invención, a una composición de catalizador novedosa y al uso de dicha composición de catalizador según la invención como catalizador de reticulación de base latente en composiciones de recubrimiento, preferiblemente en composiciones reticulables mediante RMA.

15 La composición reticulable es un sistema 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 de la mezcla, 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 eficaz 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 de la red 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 (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 lograr una combinación de secado rápido y largo tiempo de empleo útil, y mucho más que en el caso de sistemas con medio o bajo contenido en sólidos.

El problema descrito anteriormente se ha abordado por Noomen in 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.

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

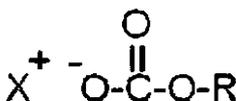
mediante la interacción con los grupos ácidos del sustrato que da como resultado un bajo grado de curación o una menor adhesión. Esto se superó aumentando la cantidad de catalizador pero esto dio como resultado un tiempo de empleo útil demasiado corto, inaceptable, especialmente cuando se usan formulaciones 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.

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.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de composiciones reticulables que tengan un alto contenido en sólidos que comprendan componentes reticulables, preferiblemente polímeros reticulables mediante RMA, y un catalizador de reticulación de base latente que proporcione un buen equilibrio de 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.

También se desean composiciones reticulables que comprenden un catalizador que puedan curarse de manera sencilla en condiciones ambientales al contrario que, por ejemplo, composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolatentes, conocidos a partir de T. Jung et al Farbe y Lacke, octubre de 2003. Tales catalizadores de amina fotolatentes 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.

De acuerdo con 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 de acuerdo con 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. 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, los sustituyentes ácidos, por ejemplo ácidos carboxílicos, están presentes preferiblemente sólo en cantidades no sustanciales y mucho más preferiblemente no están incluidos. Esto se aplica de manera similar a sustituyentes en el componente reticulable y al catión X.

El catalizador C es un catalizador de base latente 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 CO₂ 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 CO₂ 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 20 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.

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 30 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.

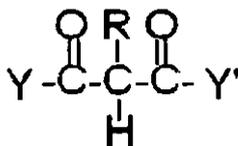
Los componentes A y B son moléculas y los grupos funcionales son los protones ácidos C-H y grupos insaturados C=C en dichas moléculas. La funcionalidad reactiva de un componente se define como el número promedio de grupos funcionales por molécula de ese componente. En un sistema en el que los componentes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

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.

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.

30 **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

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 5 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.

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 %, mucho más preferiblemente más del 80 % de todos los grupos C-H activados en la composición reticulable son de malonato. En otra realización, la composición de reticulación comprende un componente A, por ejemplo un polímero, en el que más del 50 %, preferiblemente más del 70 %, más preferiblemente más del 80 % y mucho 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.

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. Los grupos R o R* sustituyentes pueden estar sustituidos o no sustituidos, pero tal como se describió anteriormente, si está sustituido

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 desvelan en el documento US4871822 (véase especialmente la columna 4, líneas 15-28), cuyos componentes que contienen un grupo metileno y/o metileno monosustituído 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.

Los ejemplos adecuados de componentes que contienen grupos malonato que pueden mencionarse son ésteres de ácido malónico tal como se desvelan en el documento US2759913 (columna 8, líneas 51-52), y componentes poliméricos y oligoméricos que contienen grupos malonato tal como se desvelan en el documento US4602061 (columna 1, línea 10 a través de la columna 2, línea 13). Se prefieren los componentes oligoméricos y/o poliméricos que 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 polimérica u oligomérica. Los poliuretanos que contienen grupos malonato pueden obtenerse, haciendo reaccionar un poliisocianato con un éster que contiene grupos hidroxilo de un poliol 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 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 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 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 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 como se desvelan en el documento US2759913 (columna 8, líneas 53-54), componentes de diacetoacetato como se desvelan 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 desvelan en el documento US4408018 (columna 1, 10 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 como se ilustra 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.

5

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 aceptor de electrones, por ejemplo, un grupo carbonilo en la posición alfa. Ejemplos representativos de tales componentes se desvelan 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. Mucho más preferiblemente, el componente B es un componente con funcionalidad acrilóilo insaturado.

15

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

20

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.

25

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 maleatos de polialquilo obtenidos mediante la reacción de un éster de maleato de monoalquilo con una resina epoxídica y/o un oligómero o polímero con funcionalidad hidroxilo.

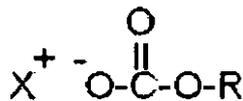
35

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 ilustra 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.

45

Componente C: El catalizador de base latente

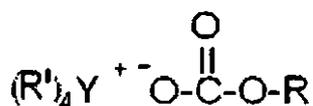
El catalizador de base latente es generalmente una sal de carbonato sustituido de acuerdo con la fórmula 1



Fórmula 1

50

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 ión fosfonio o amonio cuaternario según la fórmula 3,

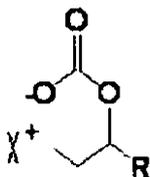


Fórmula 3

en la que Y representa N o P, y en la que cada R puede ser el mismo o 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. Como se ha descrito 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 se conoce por 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.

10

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



Fórmula 4

15

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 poliácilato, 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 o 4.

20

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 posterior en bicarbonatos de amonio cuaternario, carbonatos de amonio cuaternario o ambos en una reacción en un único paso.

30

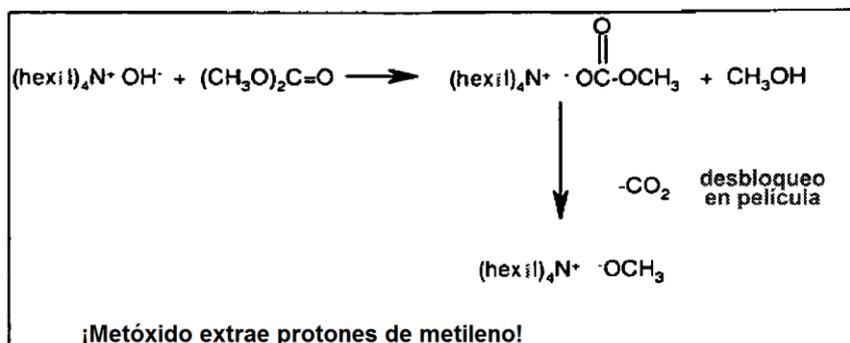
La cuaternización de trialkilamina con carbonato de dialquilo o carbonato cíclico da componentes de fórmula 1 a una alta temperatura en condiciones autogéneas. Los polímeros que contienen grupos amina terciaria también pueden cuaternizarse, por ejemplo, con carbonato de dimetilo para dar una sal de carbonato de metilo y amonio polimérico cuaternizado. El uso de metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAM) como único monómero o como comonómero en poliácilatos ofrece un medio para conseguir polímeros que contienen aminas terciarias adecuados para la cuaternización con carbonato de dimetilo. Muchos otros son posibles tales como resinas que contienen epoxi modificadas con aminas secundarias o productos que contienen isocianato tratados, por ejemplo, con 2-10 dimetilaminoetanol. Los procedimientos de la técnica anterior y un procedimiento novedoso descritos se incorporan en el presente documento por referencia.

40

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 o 3 o carbonato cíclico de acuerdo con la fórmula 4. Esto se realiza a temperatura ambiente mezclando algún exceso molar de carbonato líquido con una solución 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 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

45

iniciar la siguiente reacción.



- 5 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
- 10 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 tiempo de empleo útil.
- 20 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
- 25 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 poliacrilatos que contienen MADAM cuaternizados con carbonato de dimetilo.

30

La composición reticulable:

- La presente invención se refiere en particular a una composición reticulable que comprende los componentes A, B y C mencionados anteriormente. Las composiciones reticulables de acuerdo con la presente invención son en general
- 35 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
- 40 equilibrio de propiedades físicas y mecánicas haciendo que sean especialmente apropiadas para los usos mencionados anteriormente.

- En la posición reticulable, se prefiere que la razón del número de protones ácidos activados CH en el componente A con respecto al número de grupos insaturados activados (C=C) en el componente B (la relación CH/C=C) esté en el
- 45 intervalo que está entre 10 y 0,1, más preferiblemente entre 5 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 2 y 0,5, mucho más preferiblemente entre 1,5 y 0,8. 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
- 50 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 acrilóilo/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.

Además, se prefiere que el catalizador de reticulación latente se utilice en una cantidad que varía entre 0,001 y 0,3 mequiv./g de sólidos, preferiblemente entre 0,01 y 0,2 mequiv./g de sólidos, más preferiblemente entre 0,02 y 0,1 mequiv./g de sólidos (mequiv./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).

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 cuya composición comprende además el 0,1 - 10 % en peso, preferiblemente el 0,1 - 5, más preferiblemente el 0,2 - 3 y mucho 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.

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.

Una mejora de la vida útil de almacenamiento de la solución 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 o 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.

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.

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 5 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 desear quedar ligado por la teoría, se cree que la extracción de protones de los grupos metileno o metino ácidos en el 10 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 o 2-3 en la que la funcionalidad es el número promedio de C-H activo por molécula.

Mucho 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, mucho 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.

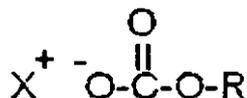
El disolvente de alcohol preferiblemente es uno o más alcoholes primarios, más preferiblemente un monoalcohol que tiene de 1 a 20, preferiblemente 1-10, más preferiblemente 1 - 6 átomos de carbono, preferiblemente seleccionados del grupo de etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol n-amílico y butilglicol. 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. El 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 de acuerdo con 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 mequiv./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

- 5 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.

10 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 40 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. Los ejemplos de disolventes orgánicos inertes adecuados incluyen ésteres, cetonas, éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los ejemplos de disolventes orgánicos reactivos adecuados incluyen malonato de dimetilo, 50 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).

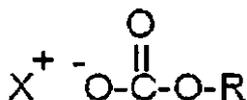
30 Como ejemplos de aditivos preferidos pueden mencionarse menores cantidades de un coaglutinante que no contiene grupos ácidos CH o insaturados activados, por ejemplo, resinas de acetato-butirato de celulosa, acrílicas, epoxídicas y de poliéster. Como conoce el experto en la técnica, estos coaglutinantes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

35 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 45 °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 de acuerdo con 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 mequiv./g de composición de catalizador, que comprende además una o más de las características b) a e);

- 5 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 o 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,
 10 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.

15

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.

20

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 $X^+-O-C(=O)O-R$ de acuerdo con la fórmula 1, 3 o 4, en la que la concentración de base latente es de 0,03-3 mequiv./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.

25

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 o 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.

30

35 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 o 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, mucho más preferiblemente entre 5 y 30 °C.

40

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 CO_2 gaseoso sería otro enfoque para este concepto.

45

El análisis anterior más general de la presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos específicos, que son sólo ejemplares.

50 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 15 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.

55

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 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.

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.

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.

A: Síntesis de resinas de metileno activado

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

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 dibutilestaño y 10 g de o-xileno. Se calentó la mezcla hasta 140 °C con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno. En dos horas, aproximadamente la mitad del metanol esperado se 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 solución 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).

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

Siguiendo el procedimiento de B-1, se alimentaron 86,50 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 96,20 g 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 dibutilestaño 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 solución 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

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 dotado 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 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 Pm de 2825, y un contenido en sólidos CS del 83 %.

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

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 Pm de 5540.

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

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 Pm de 4844 y peso equivalente de OH de 800. Se cargaron 1440 gramos de este polioli 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 Pm de 27200, y un peso equivalente de malonato de 966.

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

10

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 solución 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.

15

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

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 40 resina del 85 % con un Mn de 1818, un Pm de 4598, y un peso equivalente de malonato de 360 g/mol.

25

B: Compuestos que contienen acrilóilo

- B-1: Se obtuvo triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) B1
- en Aldrich, PW = 296; 100 mPa.s a 25 °C; 10,1 mequiv. de C=C por gramo.

30

- B-2: Se obtuvo tetraacrilato de di-(trimetilolpropano) (di-TMPTA) B2
- en Aldrich, PW = 466; 1250 mPa.s a 25 °C; 8,6 mequiv. de C=C por gramo

- B-3: Se preparó uretano de acrilóilo B-3

35

- como se indica a continuación. 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 lentamente 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) 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.

40

- B-4: Uretano de acrilóilo B-4

- Se añadieron 1512 gramos de trímero de isocianurato IPDI, IDT-70B (de Rhodia, al 70 % en acetato de butilo), 0,25 g de hidroxitolueno butilado y 0,38 g de dilaurato de dibutilestano a un matraz de 3 l cubierto con nitrógeno y se calentó hasta 80 °C. Se añadieron 488 g 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 %.

45

C: Síntesis de catalizadores bloqueados

50 • C-1: Carbonato de metilo y tetrahexilamonio

Se mezclaron 10 g de una solución 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 solución incolora transparente. La valoración en 2-10 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 mequiv. de carbonato de metilo por g de solución.

55

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

60 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 solución incolora transparente de 0,348 mequiv. de carbonato de metilo por g de solución.

• C-3: Carbonato de metilo y tetraquisdecilamonio

Como anteriormente, se mezcló hidróxido de tetraquisdecilamonio (1,0 mmol) en metanol con 6,7 mmol de DMC, para dar una solución transparente de 0,15 mequiv. de carbonato de metilo por g de solución.

5

• C-4: Carbonato de metilo y tetrabutilamonio

Como anteriormente, se mezclaron 30 g de una solución 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 solución transparente de 0,68 mequiv. de carbonato de metilo por g de solución.

10

• C-5 Carbonato de etilo y tetrabutilamonio

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 solución de 0,64 mequiv./g de carbonato de etilo.

15

• C-6 Carbonato de propileno y tetrabutilamonio

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 solución de 0,63 mequiv./g de carbonato de hidroxipropilo.

20

• C-7 Carbonato de metilo y hexadeciltrimetilamonio

Según se describe para C-4, se mezclaron 34 mmol de hidróxido de hexadeciltrimetilamonio en metanol con 11 g de DMC, para obtener una solución de 0,56 mequiv./g de carbonato de metilo.

25

• C-8 Carbonato de etilo y benciltrimetilamonio

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 solución transparente de 0,93 mequiv./g de carbonato de etilo.

30

• C-9 Carbonato de metilo y trihexil-metilamonio

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 solución amarillenta de 0,475 mequiv./g de carbonato de metilo y trihexil-metilamonio, y 0,322 mequiv./g de trihexilamina.

35

• C-10 Carbonato de metilo y triocil-metilamonio

En un procedimiento similar al de C-9, se mezclaron 100 g de triocilamina (0,283 mol) con 152 g de DMC y 150 g de metanol. Después de enfriarse, se separó la triocilamina de la solución amarillenta en un embudo como la fase superior, y a cada parte de la solución restante se añadió 1 parte de Dowanol PM, es decir, metil éter de propilenglicol que da disoluciones transparentes. La valoración mostró 0,124 mequiv./g de TOA y 0,213 mequiv./g de carbonato de metilo y triocil-metilamonio.

40

45

• C-11: Síntesis de un catalizador polimérico: copolímero aleatorio que contiene MADAM

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. 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). Posteriormente en 30 minutos, se añadieron 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 solución 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 mequiv./g de sólido. Entonces se calentó la solución en un reactor de alta presión desde 100 °C hasta 110 °C y a una presión de 7 a 10 bar durante aproximadamente 12 horas, para dar una solución que contiene 0,48 mequiv./g de carbonato de metilo y 0,05 mequiv./g de amina terciaria restante.

60

• C12: Bicarbonato de tetrabutilamonio

Se preparó una solución de bicarbonato de tetrabutilamonio diluyendo 20 gramos de una solución 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 mequiv. de base bloqueada por g de solución.

• C13: Bicarbonato de tetrahexilamonio

Se preparó una solución de bicarbonato de tetrahexilamonio tratando una solución 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 mequiv./g de bicarbonato.

• C14: Carbonato de metilo y tetrabutilfosfonio

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

• C15: Carbonato de metilo y tetrametilamonio

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

• C16: Bicarbonato de benciltrimetilamonio

Según se describe para C-13, se hizo reaccionar una solución de hidróxido de benciltrimetilamonio (Triton B) en metanol con CO₂ gaseoso, para obtener una solución transparente de 0,986 mequiv./g.

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

Se carga un matraz con:

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

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

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

Se carga un matraz con:

- 76,68 g de solución de hidróxido de tetrabutilamonio 1 M en metanol
- 77 g de carbonato de dimetilo
- 5 g de metanol

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 mequiv./gramo de solución.

Se aplicaron otros productos químicos en los ejemplos.

- TMG = tetrametilguanidina, PW = 115,18; p.e. 160 °C
- DBU = 1, 8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, PW = 152,24; p.e. 261 °C
- DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, PW = 112,18
- TBAH = solución de hidróxido de tetrabutilamonio al 40 % (PW = 259, 46) en metanol, a menos que se especifique de otro modo
- THAH = solución de hidróxido de tetrahexilamonio al 10 % (PW = 371, 68) en metanol
- Setalux 8539 BA76 de Nuplex Resins bv. Epoxi que contiene poliácido en acetato de butilo CS = 76 %, 4,5 mequiv. de epoxi/g de sólidos, Visco: 14 Pa.s a 23 °C
- Acetilacetona
- TMPTA: Triacrilato de trimetilolpropano

- TMPTAA: triacetoacetato de trimetilolpropano
- Dowanol PMA: acetato de metil éter de propilenglicol
- MPK: metil propil cetona
- MIBK: metil isobutil cetona
- 5 - MAK: metil amil cetona
- NMP: N-metilpirrolidona
- Tecsol A: producto obtenido en 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
- 10 - 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.

15 Ejemplo 1.

Se preparó una formulación mediante la mezcla secuencial de:

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-1
- 20 - 25 g de Dowanol PMA
- 19,5 g de la solución de catalizador C-1
- 67,4 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPTA)

Esta formulación tiene una viscosidad de 110 mPa.s a un contenido en COV calculado de 250 g/l. La relación de 25 grupos malonato-metileno con respecto a grupos acrilóilo es de 1:1,5, la cantidad de catalizador es de 0,039 mequiv./g de sólidos.

El tiempo de gelificación de esta solución 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 30 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

35 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
+ 2 h de recuperación	1
1 minuto con MEK	2

Ejemplo 2

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

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-2
- 26 g de o-xileno
- 19,0 g de la solución de catalizador C-1
- 45 - 67,0 g de componente de acrilóilo B-2 (diTMPTA)
- 0,32 g de Byk 310

La concentración de catalizador fue de 0,032 mequiv./g de sólidos. Esta formulación tiene un contenido en COV calculado de 253 g/l, siendo las relaciones molares de los componentes similares al ejemplo 1. El tiempo de 50 gelificación de la solución fue de más de 24 horas. Tras la aplicación, como en el ejemplo 1, y curado a TA, se encontraron 25 tiempos de secado al polvo de menos de 30 min, y tiempos de secado al tacto de menos de 1 hora.

La acumulación de dureza de Persoz de la película w (65 micrómetros seca) era como se indica a continuación:

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

Las pruebas *in situ* en las películas curadas durante 1 mes a TA se realizaron con los siguientes resultados.

5

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

Ejemplo 3

Se hizo una formulación a partir de los siguientes componentes

10

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-2
- 22 g de o-xileno
- 19,0 g de solución de catalizador C-1
- 56,0 g de componente de acrilóilo B-2 (DMPTA)

15

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

20

	Ambiente	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

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

25

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-1
- 30 g de Dowanol PMA
- una determinada cantidad y tipo de catalizador dado en la Tabla y
- 50,0 g de B-1 (TMPA)

30

En todas las formulaciones, la relación 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.

35

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 mequiv./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

Se prepararon formulaciones con un contenido en sólidos del 75 % mediante la adición y mezcla sucesivas de los 5 siguientes componentes

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-2
- cantidad de Dowanol PMA dada en la tabla
- una determinada cantidad y tipo de catalizador dado en la Tabla y
- 56,0 g de B-2 (es decir, tetraacrilato de di-trimetilolpropano)

la relación 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, similares a C-1; C-3 no era compatible, y el curado era insuficiente.

Tipo de catalizador	C-2	C-3
Gramos de solución de catalizador	11,6	26
[cat] en mequiv./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 durante 10 min de F.O a TA y 30 min a 140 °C		
Aspecto	Aceptable	Inaceptable
Dureza de Persoz 1 día	280	190

Ejemplos comparativos 1 y 2

Se produjeron formulaciones (CS del 75 %) mezclando las partes A y B, parte A: 100 g de solución de poliéster de malonato A-1, 14 g de o-xileno, 11,3 g de una solución 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 relación 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 temperatura ambiente como mediante secado en horno. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Ejemplo comparativo	1	2
% en moles de DABCO con respecto a CH2 (malon)	5	5
% en moles de epoxi con respecto a CH2 (malon)	7,8	5
tiempo de gelificación (min)	90	135
Curado a TA		
Aspecto	Aceptable	Inaceptable
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 2 días	134	81
Secado en horno durante 10 min de F.O a TA y 30 min a 140 °C		
Aspecto	Amarillento	Amarillento
Dureza de Persoz 1 día	270	190

A partir de la tabla se concluye que con el catalizador de DABCO/epoxi (que produce 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. Mejorar los tiempos secos añadiendo más catalizador sólo limitará los tiempos de gelificación adicionalmente. Aumentar la cantidad de grupos acrílico no da como resultado una mejora. La adición de 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

10 Se preparó una formulación con alto contenido en sólidos mediante la adición y mezcla sucesivas de los siguientes componentes

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-1
- 36 g de Dowanol PMA

15 - una cantidad de la solución de catalizador dada en la tabla
 - 56,0 g de B-2

Se aplicaron 1,00 o 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.

20

Ejemplo comparativo	3	4	5	6
Tipo de cat.	THAH al 10 % en metanol	TBAH-HAc ^{a)}	TMG en DMC ^{b)}	Solución de DBU en PC ^{c)}
Cantidad de disolución (g)	14,8	2,56	2,75	3,65
% en moles con respecto a CH2 (malon)	1	0,5	1	1
Tiempo de gelificación	5 minutos	>3 días	90 minutos	60 minutos
Curado a TA				
Aspecto	ND	Inaceptable	Inaceptable	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 durante 10 min de F.O a TA y 30 min a 140 °C				
Aspecto	ND	Quemado grave	Inaceptable	Aceptable
Dureza de Persoz 1 día		ND	Pegajoso	40 s

a) solución de hidróxido de tetrabutilamonio al 25 % en peso en metanol neutralizada con ácido acético; 0,78 mmol de base bloqueada/g de solución

b) tetrametilguanidina (TMG) al 16,7 % en peso disuelta a T.A. en carbonato de dimetilo que produce de acuerdo con la valoración 1,45 mequiv. de base sin bloquear/g de solución

c) 1,8-diazabicyclo[2.2.2]octano (DBU) al 16,7 % en peso disuelto a T.A. en carbonato de propileno que produce según la valoración 1,096 mequiv. de base sin bloquear/g de solución

A partir 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

25 no un secado rápido ambiental, una cantidad de quemado en condiciones de secado en horno, que estropean el aspecto.

Ejemplo 6 y 7

Se mezclaron:

- 5
- 100 g de solución 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
10 incoloras y altamente brillantes.

Ejemplo	6	7
Tipo de cat.	C-9	C-10
Cantidad de solución de cat. (g)	12,5	15,0
[cat] en mequiv./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 durante 10 min a TA y 30 min a 140 °C (90 mu en húmedo)		ND
Aspecto	100	
Dureza de Persoz después de 1 día (s)	110	
Dureza de Persoz después de 1 mes	130	
Secado en horno durante 10 min de 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 in situ con o-xileno		Intacto
Contacto con agua durante una noche		Intacto

Ejemplo 8

15 Se preparó una formulación mediante la mezcla secuencial de:

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-2
- 35 g de Dowanol PMA
- 7,5 g de solución de catalizador C-11 56, 0 g de B-2

20

La concentración de catalizador fue de 0,025 mequiv./g de sólidos. La formulación tenía un contenido en sólidos del 75,6 %. El tiempo de gelificación de la formulación fue 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 durante 24 min a 140 °C dando como resultado una película transparente y altamente brillante con una dureza de
25 Persoz de 300 s.

Ejemplo 9

Se preparó una formulación con un contenido en sólidos del 75 % mediante la mezcla secuencial de

30

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

35

La concentración de catalizador fue de 0,029 mequiv./g de sólidos. Sobre vidrio, se estiraron películas húmedas de 120 micrómetros, para acabar incoloras, transparentes y brillantes. Aparte de la preparación más bien engorrosa 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
40 contenido en sólidos.

Tipo de catalizador: C12	Bicarbonato de tetrabutilamonio en metanol
Gramos de catalizador	6
% en moles con respecto a CH₂ (malon)	1
tiempo de gelificación (h)	3,5
Curado a TA	
Aspecto	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

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

- 100 g de solución de poliéster de malonato A-1
- 25 g de Dowanol PMA
- 10 - 17 gramos de C13
- 67,4 g de B-2

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.

Ejemplo 11

20 Se preparó una formulación basándose en poliéster de malonato A-1 (100 partes), componente de acrilóilo B-2 (76,8 partes), solución 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 mequiv./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 25 ejemplos anteriores, se evaluó que los tiempos de secado al polvo y secado al tacto eran de menos de 15 minutos.

Ejemplo 12

Se preparó una serie de formulaciones, según se describe anteriormente, que consisten en: 30 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 mequiv./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 35 resultados muestran notablemente que la presencia de una pequeña cantidad de agua conduce a una mejora muy significativa del tiempo de gelificación, mientras se mantienen características de secado muy rápido cuando se aplica a TA.

código de 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

40 Ejemplo 13

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 mequiv./g de sólidos), diluido con Dowanol PMA hasta un CS del 77 45 %. La cantidad de agua añadida era del 1 % en peso en la formulación en total. La tabla a continuación describe en detalle los resultados para tiempo de gelificación y secado.

código de exp.	A	B	C
cat. (mequiv./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

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

5 Ejemplo 14

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, 6,72 g, catalizador C-13 (bicarbonato de tetrabutilamonio) a 0,04 mequiv./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

Se prepararon formulaciones como anteriormente, con los componentes A-1 y B-2 (relación como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-15 de manera que la concentración de catalizador fuese de 0,039 mequiv./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 5 de 24 horas.

Ejemplo 16

Se prepararon formulaciones como anteriormente, con los componentes A-1 y B-2 (relación como en el ejemplo 13), y una cantidad de catalizador C-16 de manera que la concentración de catalizador fuese de 0,039 mequiv./g de sólidos. Se compararon las formulaciones con y sin el 1 % en peso de agua: sin agua, fue de 5,5 horas, con el 1 % en peso de agua, es de más 5 de 24 horas. Las velocidades de secado son aún rápidas también en presencia de agua.

Ejemplo 17 (no según la reivindicación)

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 mequiv./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.

35 Ejemplo 18 (no según la reivindicación)

Se prepararon formulaciones de resina de acetoacetato A-4, componente de acrilóilo B-2, y catalizador C-4 (CS del 77 %, relación de acrilóilo con respecto a acetoacetato 1,5:1, catalizador 0,035 mequiv./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 solución en total). La variación de la cantidad de agua no tuvo 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 del agua sobre el tiempo de gelificación para estas resinas de acetoacetato, en contraposición a la observación para resinas con funcionalidad malonato.

45 Ejemplo 19

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 relación de 9:1 (basándose en moles de metileno activado), componente de acrilóilo B-2 y catalizador C-4 (0,039 mequiv./g de sólidos). Se compararon los resultados con una formulación similar sin el componente A-3, dando los resultados según lo siguiente:

% en peso de agua	mezcla de malonato-acetoacetato			malonato únicamente		
	Tiempo de gelificación	Secado al polvo	Secado al tacto	Tiempo de gelificación	Secado al polvo	Secado al tacto

0 %	2 h	30'	45'	3-6 h	<15'	15'
1%	4 h	30'	45'	>19 h	15'	30'

aglutinante	mezcla de malonato-acetoacetato		Malonato únicamente	
% de agua en la formulación	0 %	1%	0 %	1%
Dureza de Persoz (s) 1 día	105	115	49	53

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.

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)

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

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 mequiv./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 añadió agua. Los resultados de las composiciones obtenidas de este modo se dan a continuación.

código de exp.	Sustituyente	% en moles	CS (%)	tiempo de gelificación (h)	secado al polvo (min)	secado al tacto (min)
A	Ninguno metil-	0	75,0	3,5	10	15
B	acetoacetato	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.

código de exp.	Sustituyente	% en moles	CS (%)	aspecto de película		
				Curado a TA	30' 60 °C	30' 80 °C
A	Ninguno metil-	0	75,0	rugoso	rugoso	con arrugas
B	acetoacetato	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 en función del tiempo en días se da en las tablas a continuación. Dureza de Persoz en s

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

5

Curado durante 30' a 60 °C tiempo (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 relativamente alta después del tratamiento a alta temperatura.

10

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
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.

15

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 10 doble tras la adición del 11 % de equivalentes de C-H de acetilacetona.

20

Adición	A Ninguno	B 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

25

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).

30

A esta resina de base, se añadió AATMP para tener una sustitución del 13 % en moles de malonato por funciones acetoacetato, y 0,04 mequiv./g de sólidos de una solución 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 bueno, con una dureza de Persoz de 82 s después de 5 h de secado a TA.

Ejemplo 23

10

Cuando se comparan formulaciones de laca, en las que la solución 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 de la mezcla, se produce alguna pérdida de actividad.

15

En todos los casos, se seleccionaron las formulaciones finales basándose en resina de malonato A-1, DMPTA (B-2) (de manera que la relación molar de acrilóilo con respecto a malonato sea de 1,5:1), agua al nivel del 1 % en peso con respecto al total, y catalizador C-4 (0,04 mequiv./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):

20

experimento	días	Tiempo de gelificación	Secado mediante TNO		Dureza de Persoz (s)	
			secado al polvo (min)	secado al tacto (min)	1 día a TA	7 días a TA
A	0	>24 h	15	30	53	94
B	1	>24 h	<30	30	44	87
C	2	>24 h	30	45	40	79
D	7	>24 h	>2 h	>2 h	19	

Cuando se 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	Límites de secado mediante TNO		Dureza de Persoz (s)	
			secado al polvo (min)	secado al tacto (min)	1 día a TA	7 días a TA
E	0	>24 h	15	30	53	94
F	1	>24 h	15	30	52	107
G	2	>24 h	15	30	45	102
H	7	>24 h	30	45	47	

25

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, conduciendo a un 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.

30

35

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.

Ejemplo 24

40

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 mequiv./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 como se indica a continuación:

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

5

Ejemplo 25

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 solución de catalizador se deja abierto durante un tiempo prolongado antes de cerrarse y reutilizarse después, se preparó una solución de 11,04 g de bicarbonato de tetraetilamonio en 70 gramos de metanol. Parte de esta solución 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 solución de catalizador se permitió que se equilibrara durante la noche. Se hicieron experimentos similares con la misma solución 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 mequiv./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 solución 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.

25

EJEMPLO 26

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

30

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.

35

	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.

5

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 cetona 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.

10

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

EJEMPLO 27

15 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 mequiv./g de sólidos:

Ejemplo A-7	25,00
TMPTA	8,12
Ejemplo B-4	9,79
Catalizador C-17	1,81

20 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	Butilglicol	1,1	0,85	6,50	25,3		4,76								0,08	
N9	n-propanol	1,1	0,85	6,48			4,75									25,6

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 butilglicol son muy eficaces para 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 mu, y se cura a TA).

30

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

TIEMPO	N6		N7		N8		N9	
	Viscosidad	TIEMPO	Viscosidad	TIEMPO	Viscosidad	TIEMPO	Viscosidad	TIEMPO
0	75			0	125	0	41	0
81	75			51	132,5	24	41	24
202	75			172	182,5	41	41	41
269	75			239	182,5	64	41	64
364	75			334	182,5	92	41	92
435	75			407	200	123	41	123
1351	75			1328	490	169	41	169
1517	85			1490	490	237	41	237
1752	92,5			1723	590	325	41	325
2783	100					378	41	378
3124	112,5					439	41	439
7285	132,5					1407	57,5	1407
8965	165							
10225	230							

EJEMPLO 28 (no según la reivindicación)

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 5 datos a continuación. El sistema se catalizó con 0,04 mequiv. de base bloqueada/g de sólidos.

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

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	Aromático 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	Butilglicol	0,71	0,56	18	25,7							0,05
P6	Acetato de n-butilo	0,71	0,56	18			25,7					0,05
P7	Aromático 100	0,71	0,56	18				25,7				0,05

ES 2 639 380 T3

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	182,5	17	75	8	112,5	
87	85	78	57,5	71	57,5	63	495	53	200	45	152,5	35	132,5	
114	85	105	65	98	65	90	800	79	200	71	630	64	225	
148	85	139	65	132	75			113	262,5			95	500	
180	85	171	75	164	132,5			145	262,5			119	800	
244	92,5	235	85	227	340			208	490					
286	100	277	100	270	800			222	495					
332	112,5	323	152,5					251	590					
394	132,5	385	237,5											
446	140	437	490											

5 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 butilglicol, 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.

10 EJEMPLO 29

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 mequiv./g de sólidos:

15

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

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

	Descripción	DMC	MAK	BG	MPK	Ac	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	Dimetilengliol butil éter	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	Butilglicol	2,3	6,3	25		4,6						1,72			
K9	NMP	2,3	6,3			4,6						1,72			25,1
K10	MAK	2,3	31, 4			4,6						1,72			

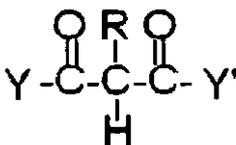
ES 2 639 380 T3

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 butilglicol 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 del 2 % en peso de metanol heredado de la solución de catalizador.

K1		K2		K3		K4		K5	
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	
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. 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 presencia del catalizador de base C en la que el componente A es un componente que contiene malonato y en la que la composición reticulable 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 también es reactivo hacia el componente B.
2. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente A o B o ambos pueden ser cada uno independientemente 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. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 o 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. La composición reticulable de acuerdo con 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. La composición reticulable de acuerdo con 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. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, en la que la relación 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, mucho más preferiblemente entre 1,5 y 0,8.
7. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6, en la que la pKa del componente A2 está entre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades inferiores al pKa del componente de malonato A.
8. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 - 7, en la que el segundo componente ácido A2 es un componente ácido C-H reactivo hacia el componente B con una reacción RMA.
9. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el segundo componente ácido A2 es un compuesto de metileno activado de acuerdo con 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.
10. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el componente A2 es un componente que contiene acetoacetato o acetilacetona.
11. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 7 - 10, en la que la cantidad de protones de ácido reactivos en el componente A2 está 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 mucho más preferiblemente entre el 2 y el 20 % en moles del mol total de protones de ácido reactivos en los componentes A y A2.
12. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 7 - 11, 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 o 2-3 (definiéndose la funcionalidad C-H o protón ácido como el número promedio de C-H o protones ácidos activos por molécula de malonato A o A2).

13. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, que comprende un disolvente orgánico, en la que preferiblemente, al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol.

14. Una composición de recubrimiento que comprende la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 13 como un aglutinante y aditivos de recubrimiento opcionales, aglutinantes adicionales, pigmentos y cargas.

10 15. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, que tiene un contenido en sólidos entre el 55 y el 100 % y del 0 al 45 % en peso de disolvente que tiene preferiblemente 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, mucho más preferiblemente al menos 9 horas a temperatura ambiente.