

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 524**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/16**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2014 PCT/EP2014/056953**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14166880**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2014 E 14715339 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2984133**

54 Título: **Composición reticulable por reacción de adición de Michael Real (RMA)**

30 Prioridad:

**08.04.2013 EP 13162819**

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

**28.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;  
THYS, FERRY LUDOVICUS y  
DE WOLF, ELWIN ALOYSIUS CORNELIUS  
ADRIANUS**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María**

ES 2 669 524 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 por reacción de adición de Michael Real (RMA)

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable que puede reticularse mediante reacción de adición de Michael real (RMA) que comprende un componente con al menos 2 grupos insaturados activados (en lo sucesivo en el presente documento denominados como los grupos aceptores de RMA) y un componente con al menos 2 protones ácidos C-H en metileno activado o grupos metino (en lo sucesivo denominados grupos donantes de RMA) cuyos componentes pueden reaccionar para formar una red reticulada.

10 La química de la RMA puede justarse para proporcionar composiciones de curado rápido, también a temperaturas de curado inferiores, en composiciones a una vida útil aceptable o buena, para conseguir buenas propiedades del material, lo que hace que esta química sea muy atractiva como base para composiciones reticulables. Los detalles de las composiciones reticulables de RMA que usan un catalizador reticulable de base latente se describen en el documento WO2011/124663.

15 La adición de Michael real se activa mediante bases fuertes, pero también se inhibe por la presencia de especies ácidas que consumirán estos catalizadores básicos. Ajustando la reactividad de sistemas de recubrimiento en vista de lograr un perfil de secado deseable, existen diversos requisitos a equilibrar. El perfil de secado (también denominado como el perfil de reacción o el perfil de curado) es el progreso de la reacción de reticulación en función del tiempo. En general, se requiere que el perfil de secado permita la acumulación de propiedades mecánicas lo más rápido posible, en condiciones moderadas, para facilitar la productividad. La composición reticulable también requiere un tiempo razonable en el que puede usarse con buenas propiedades de aplicación, después de su formulación, para que sea práctica; esta vez se conoce generalmente como la vida útil. Además también se requiere que tenga un perfil de secado que sea robusto, es decir, la reactividad (y, por lo tanto, el perfil de secado resultante) no está influenciado fuertemente por niveles bajos accidentales de contaminantes ácidos que estén presentes.

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

25 Los requisitos descritos son hasta cierto punto opuestos entre sí. Para un perfil de curado rápido, pero también una gran robustez frente a contaminantes ácidos accidentales se prefieren razonablemente altos niveles de catalizador, mientras que al mismo tiempo tales niveles altos de catalizadores pueden crear un curado demasiado rápido, e influenciar negativamente al aspecto superficial y el desarrollo de dureza como se ha descrito anteriormente. En general, los niveles más altos de catalizador también pueden afectar negativamente a la vida útil.

30 Se ha demostrado en las publicaciones anteriores WO2011/124663, WO2011/124664, y WO2011/124665 que es posible combinar un curado rápido con una larga vida útil, utilizando un catalizador básico bloqueado con dióxido de carbono, que se activa tras la evaporación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) cuando la composición se aplica como película fina. Mientras que este método es útil en la creación de combinaciones de larga vida útil/curado rápido, introduce complicaciones en el caso de aplicaciones de películas gruesas, donde existe el riesgo de una activación no homogénea como resultado del escape de CO<sub>2</sub> de la superficie. Además, para aplicaciones en las que no hay una superficie grande disponible para permitir que el CO<sub>2</sub> se evapore, dichos catalizadores bloqueados con CO<sub>2</sub> tienen limitaciones significativas.

35 También se desean composiciones reticulables que pueden curarse de manera sencilla en condiciones ambientales al contrario que, por ejemplo, las composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolatentes, conocidos a partir de T. Jung et al. Farbe y Lacke, octubre de 2003. Dichos 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 donde las partes de las superficies no se pueden alcanzar con UV o luz visible, o para sistemas altamente pigmentados.

40 El objeto de la invención es proporcionar una composición reticulable de RMA que proporcione un mejor equilibrio en

estos requisitos de compensación.

De acuerdo con la invención, al menos uno de los problemas mencionados anteriormente se ha superado por una composición reticulable que puede reticularse por reacción de adición de Michael real (RMA) que comprende

- 5
- a. Uno o más componentes A que tienen al menos 2 grupos donantes ácidos C-H en metileno o metino activados y que tiene una  $pK_a(A)$  entre 10,5 y 14,
- 10 b. Uno o más componentes B que tienen al menos 2 grupos aceptores insaturados activados, en donde una relación molar R de grupos aceptores con respecto a grupos donantes está entre 3:1 a 1:6 y cuyo componente o componentes B reaccionan con el componente o componentes A por adición de Michael real (RMA) para formar una red reticulada,
- 15 c. siendo uno o más componentes básicos C una sal de un anión básico  $X^-$  de un compuesto que contiene el grupo X-H ácido en el que X es N, P, O, S o C,
- 20 I. en una cantidad  $x_c$  entre 0,001 y 1 mequiv./g de los componentes A, B, C, D),  
 II. siendo el anión  $X^-$  un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B y  
 III. el anión  $X^-$  está caracterizado por una  $pK_a(C)$  del correspondiente ácido X-H de más de dos unidades por debajo de la  $pK_a(A)$  del componente mayoritario A y que está por debajo de 10,5,
- 25 d. uno o más componentes opcionales D que comprenden uno o más grupos  $X'-H$  ácidos en donde  $X'$  es N, P, O, S o C,
- 30 i. siendo  $X'$  es un grupo igual o diferente al grupo X en el componente C,  
 ii. siendo el anión  $X^-$  un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B,  
 iii. siendo la  $pK_a(D)$  del grupo  $X'-H$  en el componente D más de dos unidades menor que  $pK_a(A)$  del componente A mayoritario y que es menor que 10,5,  
 iv. la relación equivalente  $R_d/c$  de grupos  $X'-H$  ácidos en el componente D sobre el anión básico  $X^-$  en el componente C está entre el 1 % y el 5000 %, e. sin incluir una composición que comprende un poliéster modificado con malonato de etilo a base de neopentilglicol y anhídrido hexahidroftálico, di-trimetilopropano-tetraacrilato y tetrabutylamonio succinimida y acetatoacetato de etilo.
- 35

Los inventores han descubierto que es posible iniciar una reacción de reticulación eficaz entre los componentes donantes y aceptores de RMA A y B usando el componente C especificado que es una sal de un catión y un anión básico  $X^-$  de un compuesto que contiene un grupo X-H ácido (desprotonado) en el que X es N, P, O, S o C y en el que el anión  $X^-$  también es un donante de adición de Michael que reacciona con el componente B y con requisitos específicos para la  $pK_a(C)$  del X-H correspondiente. El anión especificado  $X^-$  del componente C inicia la reacción de RMA y el anión  $X^-$  se unirá covalentemente al componente A y se integrará en la red reticulada que se está formando, lo que es ventajoso a la vista de las propiedades mecánicas y químicas del producto reticulado resultante. El término *compuesto que contiene un grupo X-H ácido en el que X es N, P, O, S o C* se refiere a un compuesto que comprende un grupo ácido X-H en el que el protón ácido H está situado en un átomo de N, P, O, S o C en ese compuesto. Aunque X aquí se refiere a un átomo en el compuesto, donde en la descripción o reivindicaciones se hace referencia al grupo X-H, anión  $X^-$ , grupo  $X^-$ , etc., por supuesto, se refiere al compuesto que contiene el grupo ácido X-H o  $X^-$  desprotonado. Esto se aplica de manera similar a  $X'$  y  $X''$ .

40

45

El hecho de que un componente sea o no un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B depende de los valores de  $pK_a$  según se especifica, pero también de ciertos parámetros moleculares. Los donantes de la adición de Michael son conocidos en la bibliografía y el experto en la técnica los puede establecer fácilmente mediante un sencillo experimento, ya muestre o no un componente reactividad de adición de Michael hacia el componente B. Dicho experimento también se describe a continuación. Los componentes que contienen un grupo X-H adecuados con sus valores de  $pK_a$  también se describen a continuación. Cada componente A, C, D y F en la composición se identifica por un rango característico de  $pK_a$ . Los valores de  $pK_a$  de ambos compuestos existentes se informan en la bibliografía y/o se pueden establecer fácilmente mediante una rutina estándar por el experto. En este contexto, cuando un componente comprende más de un protón ácido, la  $pK_a$  relevante de dicho componente es la  $pK_a$  del primer protón del componente; por ejemplo,  $pK_a(A)$  de malonato es 13. Además, cuando se hace referencia a la  $pK_a$  de un componente, se da a entender que se hace referencia a la  $pK_a$  del grupo donante de RMA ácido de X-H en ese componente. Se observa que el término *componente o*

50

55

60

*componentes* significa uno o más componentes, que incluye también dos o más componentes diferentes.

5 La composición de acuerdo con la invención proporciona un conjunto bien equilibrado de propiedades de aplicación como el tiempo de aplicación, el tiempo de secado, el desarrollo de la dureza sin complicaciones del atrapamiento de disolvente y la apariencia. El inicio de la reacción de RMA no requiere un catalizador de base separado. En particular, la reacción de RMA para la composición de la invención no requiere un catalizador base bloqueado con dióxido de carbono y, por lo tanto, tiene ventajas en aplicaciones tales como compuestos, adhesivos, etc., donde la evaporación de dióxido de carbono es problemática o imposible. Aparte de eso, la composición puede ser significativamente menos costosa en comparación con las composiciones que tienen un catalizador de base latente. 10 Un aspecto de ese precio inferior es la elección más amplia de cationes que se pueden usar en el componente de sal C, incluidos cationes menos costosos como cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, debido a una mejor solubilidad de la sal de la mayoría de los aniones X- en comparación con un anión carbonato. Otra ventaja más de la presente invención es que el componente C es menos sensible a la inhibición de la reacción de RMA por un polímero que contiene grupos hidroxilo. Por lo tanto, el componente de sal C puede usarse junto con uno o más 15 polímeros con función hidroxí que contienen A, B, D y/o F que tienen un valor de hidroxí de más de 61 mg de KOH/g y hasta 200, 180, 150, 120, 100 u 80 mg de KOH/g, aunque sigue teniendo buenas propiedades de aspecto y endurecimiento.

20 Se descarta de la composición anterior una composición que comprende un poliéster modificado con malonato de etilo a base de neopentilglicol y anhídrido hexahidroftálico, di-trimetilopropano-tetraacrilato, succinimida de tetrabutilamonio y acetoacetato de etilo. Como alternativa, la composición anterior no incluye succinimida de tetrabutilamonio como componente C en combinación con acetato de etilo. Como alternativa, la composición no comprende succinimida de tetrabutilamonio como componente C.

25 En una realización preferida, la composición reticulable comprende uno o más componentes D que comprenden uno o más grupos X'-H ácidos en los que X' es N, P, O, S o C,

30 i. siendo X' es un grupo igual o diferente al grupo X en el componente C,  
 ii. siendo el anión X'- un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B,  
 iii. siendo la pKa(D) del grupo X'-H en el componente D más de dos unidades menor que la pKa(A) del componente A mayoritario y que es menor que 10,5,  
 iv. la relación equivalente Rd/c de grupos X'-H ácidos en el componente D sobre el anión básico X- en el componente C está entre el 1 y el 5000 %.

35 Sorprendentemente se descubrió que la presencia del componente D en la composición de la invención crea un perfil de secado con un tiempo de inducción, lo que implica que la reactividad de reticulación comienza baja (permitiendo la vida útil, flujo y escape de disolvente opcional), mientras se beneficia del potencial completo del componente iniciador C más allá de este tiempo de inducción, creando así una aceleración de la reacción en etapas posteriores para completar la reticulación a gran velocidad. Este tiempo de inducción se puede ajustar a través de 40 las cantidades y características de los componentes C y D, como se explicará con más detalle a continuación.

45 El componente D es opcional, por lo que el intervalo de cantidad está entre el 0 % y el 5000 %. Preferiblemente, el componente D está presente y la relación equivalente Rd/c de grupos X'-H ácidos en el componente D sobre el anión X- básico en el componente C está entre el 10 y el 4000 %, más preferiblemente entre el 20 y el 2000 %, mucho más preferiblemente entre el 50 y el 500 %, 400 % o el 300 %, o entre el 75 y el 200 %.

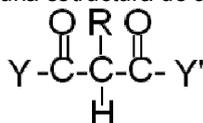
50 Sin desear quedar ligado a la teoría, se cree que el mecanismo de reacción en esencia es que el anión X- en el componente C reacciona con B formando el aducto de carbanión XB- desprotonado, que a su vez desprotona grupos X'-H en el componente D (el próximo ácido más fuerte disponible) para formar el anión X'- que a su vez reacciona con B para formar el aducto X'-B- hasta que la cantidad de D se ha agotado y solo entonces el aducto X'-B- de base fuerte reaccionará con A (que reacciona más tarde que D porque A es menos ácido y tiene una pKa mayor). La última reacción en la cadena de reacción es la reacción que hace que los componentes A en B se reticulen para formar una red. Sin embargo, la reacción que lleva tiempo es la reacción entre el anión X- y X'- con B para formar el aducto de XB- y X'-B-, porque la reactividad del anión X- y X'- hacia B es baja, lo que crea el tiempo 55 de inducción.

Otra ventaja más de la presente invención en comparación con el catalizador de base latente bloqueado con CO<sub>2</sub> de la técnica anterior es que el límite inferior de la pKa de los componentes en la composición puede ser mucho menor porque no hay riesgo de descomposición ácida del catalizador bloqueado con CO<sub>2</sub>. La pKa(C) y la pKa(D) pueden ser muy bajas. La pKa(C) y la pKa(D) pueden ser tan bajas como -2, -1, 0, pero preferiblemente son al menos 1, 2 o 60

3 a la vista de lograr una reactividad de adición de Michael suficiente. Debido a este amplio intervalo de pKa, los componentes C y D se pueden elegir de un rango relativamente amplio de moléculas.

5 La iniciación de la reacción de RMA está causada por los componentes C. La composición de acuerdo con la invención no necesita ningún componente básico adicional para iniciar la reacción de RMA. Por lo tanto, se prefiere que la composición comprenda menos del 50 % en moles, y mucho más preferiblemente sustancialmente ningún (es decir, 0 % en moles) otro compuesto básico distinto de C que pueda iniciar o catalizar la reacción de reticulación de RMA. Preferiblemente, la composición comprende menos del 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5, 3 % en moles en relación con los componentes básicos C de un componente básico distinto de C que es capaz de iniciar (directamente después del desbloqueo o activación) la reacción de RMA entre A y B. En particular, es una ventaja de la presente ventaja que la composición no comprenda sustancialmente ningún catalizador de base latente, más en particular, sustancialmente ningún catalizador de base latente bloqueado con dióxido de carbono. Esto permite la aplicación en capas o artículos más gruesos. Una base diferente, por ejemplo una amina, puede estar presente siempre que sea una base tan débil que no inicie la reacción de RMA.

15 En el componente o componentes A, los grupos donantes C-H ácidos en metileno o metino activados que tienen una pKa(A) entre 10,5 y 14 y preferiblemente tienen una estructura de acuerdo con la fórmula 1:



Fórmula 1

20 en la que R es hidrógeno o un sustituyente alquilo, aralquilo o arilo e Y e Y' son grupos de sustituyentes iguales o diferentes, preferiblemente alquilo, aralquilo o arilo (R\*) o alcoxi (-OR\*) o en donde -C(=O)-Y y/o -C(=O)-Y' se reemplaza por CN o fenilo. El metileno o metino activado es el grupo -(H-)C(-R) entre los grupos carbonilo en la Fórmula 1. Preferiblemente, los grupos donantes de RMA del componente A son de grupos malonato o acetoacetato y preferiblemente son predominantemente de grupos malonato. Como estos componentes pueden construirse en un polímero, por ejemplo, a través de transesterificación, el grupo éster en el mismo puede ser un enlace éster con un polímero.

30 En la composición reticulable, se prefiere que la mayoría, preferiblemente al menos el 50, 60, 70 o incluso el 80 % en moles de los grupos donantes de RMA ácidos C-H en el componente o componentes A sean de grupos malonato o acetoacetato, más preferiblemente grupos malonato. En este caso, los grupos malonato o acetoacetato se denominan el componente dominante A. El término dominante se refiere al compuesto que proporciona la mayoría de los grupos donantes o aceptores reactivos de RMA funcionales; en el caso de los componentes A, C, D y F, el tipo de grupo donante que contiene X-H que proporciona la mayoría de los grupos donantes de RMA ácidos X-H. En la composición reticulable, la mayoría, preferiblemente al menos el 50, 60, 70 o incluso el 80 % en moles de los grupos donantes de RMA ácidos C-H en el componente o componentes A son de grupos malonato, siendo los grupos donantes de RMA restantes en el componente o componentes A sustancialmente solo de grupos acetoacetato.

40 Los componentes A 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. Por ejemplo, los componentes A podrían ser una mezcla física de un polímero que comprende moléculas de malonato y acetoacetato individuales. 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 1-50, más preferiblemente 2-10, grupos malonato por molécula. En la práctica se prefieren poliésteres y poliuretanos. También se prefiere que dichos componentes que contienen grupos malonato tengan un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000, más preferiblemente, 250-2500, y un índice de acidez de aproximadamente 2 o preferiblemente menos. También pueden usarse monomalonatos ya que tienen 2 C-H reactivos por molécula. Pueden usarse malonatos monoméricos, adicionalmente, como diluyentes reactivos.

50 Los componentes B 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. Los componentes B adecuados se conocen en la técnica, por ejemplo ésteres de (met)acrililo, (met)acrilamidas, como alternativa, poliésteres basados en ácido maléico, fumárico y/o itacónico (y anhídrido y poliésteres maléicos e itacónicos, poliuretanos, poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos colgantes

insaturados activados. Se prefieren acrilatos, fumaratos y maleatos. Mucho más preferiblemente, el componente dominante B, que proporciona preferiblemente al menos el 50, 60, 70, 80 o incluso al menos el 90 % en moles de los grupos aceptores de RMA, es un componente funcional de acrilóilo insaturado. Preferiblemente, la funcionalidad, definida como el número promedio en número de grupos aceptores de RMA insaturados por componente de molécula B, es 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 Mn 200-5000.

Las cantidades de los componentes A y B deben equilibrarse en términos de sus equivalentes reactivos para una reacción de RMA. La relación molar equivalente de los grupos aceptores a donantes CH en la composición generalmente está entre 3:1 y 1:6, preferiblemente entre 2:1 y 1:4, más preferiblemente entre 3:2 y 1:3, mucho más preferiblemente menos de 1:1 y preferiblemente más de 1:2. El componente A está típicamente presente en la composición en fracciones en peso entre el 5 y el 95 % en peso (con respecto a sólidos de resina totales), el componente B también está presente típicamente en la composición en fracciones en peso entre el 5 y el 95 % en peso. En la situación de que A y B están presentes en el mismo polímero, la fracción en peso de este polímero en la composición puede ser de al menos el 80, 90 o el 95 % en peso e incluso puede subir hasta el 99 % en peso.

Típicamente, al menos uno de los componentes A y B está en forma de un polímero, por ejemplo, un poliéster que contiene grupos malonato. También es posible que ambos grupos funcionales (asociados con los componentes A y B) puedan estar presentes en el mismo polímero. Se observa que el término componentes A, B, C, D y F se refiere al compuesto que tiene los grupos reactivos de RMA especificados sin consideraciones específicas con respecto a la arquitectura molecular. Un componente puede ser una molécula única pequeña, un dímero, trímero o tetrámero, etc., o un oligómero o una cadena polimérica a la que están unidos uno o más de los grupos reactivos de RMA especificados. Por ejemplo, el Componente A puede ser una sola molécula con un único resto de metileno activado como malonato o acetoacetato de etilo. Estas moléculas tienen dos grupos donantes C-H ácidos disponibles para la reacción de RMA. El componente A también puede ser un dímero o trímero que comprende 2 o 3 malonatos. El componente A también puede ser una cadena oligomérica o polimérica que comprende uno o más malonatos, por ejemplo unidos o incorporados en la cadena. Lo mismo se aplica a los componentes B, C, D y F. Además, uno o más de los componentes A, B, C, D y F se pueden combinar en una molécula pequeña, oligómero o polímero. La elección particular de la forma de los componentes depende de las características previstas de la red reticulada a formar. También se pueden usar diferentes polímeros en combinación en la composición, por ejemplo, un polímero de poliéster, poliepoxi, poliuretano o poliacrilato. También se prevé usar combinaciones de diferentes polímeros que están integrados por la reacción de RMA en la red reticulada. Se observa que los componentes C, D y F también pueden comprender dos o más grupos donantes ácidos que son donantes de adición de Michael que pueden reaccionar con el componente B y, por lo tanto, se pueden integrar en la red reticulada. En general, el peso molecular del oligómero o polímeros que llevan los componentes A a F puede variar entre amplios intervalos, la elección depende de la aplicación particular prevista; típicamente el peso de la molécula (promediado en peso) Mw es mayor de 100, 200 o 500 e inferior a 200.000, 150.000 100.000 o 50.000 g/mol. Como se describe en el presente documento para aplicaciones de recubrimiento, el peso molecular promedio en número (Mn) está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000.

Preferiblemente, la composición no comprende cantidades sustanciales de componentes ácidos distintos de los componentes A, C, D y F que son capaces de inhibir la reacción de adición de Michael entre los componentes A y B.

El componente C es una sal de acuerdo con la fórmula  $Cat^+ X^-$ , en la que  $Cat^+$  es un catión no ácido, sin capacidad para inhibir la reacción de reticulación de los componentes A y B. Esto implica que, si hay protones asociados con el catión, su acidez no excede la de las funciones C-H dominantes en el componente A, en más de dos unidades, preferiblemente no más de 1 y más preferiblemente no más de 0,5 unidades pKa. Ejemplos de cationes útiles incluyen cationes inorgánicos, preferiblemente cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, más preferiblemente  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Li^+$ , o cationes orgánicos como sales de tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio, pero también cationes que tienen un protón pero son extremadamente no ácidos, por ejemplo especies protonadas de bases orgánicas fuertemente básicas como, por ejemplo, DBU, DBN o tetrametilguanidina. Estas bases podrían iniciar la reacción de reticulación entre los componentes A y B pero no interferir con la reacción (inhibición) en su forma protonada. Una ventaja adicional de la invención es que el componente C puede ser significativamente menos costoso que el catalizador de base latente de RMA conocido. Por ejemplo, en la mayoría de los casos, los cationes que se requieren en el catalizador de base latente bloqueado con dióxido de carbono son del tipo tetraalquilamonio, que son mucho más caros. Debido al anión  $X^-$ , el componente de sal C tiene suficiente solubilidad incluso con cationes simples y económicos como potasio.

El componente o componentes básicos C son una sal de un anión básico  $X^-$  de un compuesto que contiene grupos X-H ácidos en donde X es N, P, O, S o C. El anión  $X^-$  del componente C es esencial para la invención. El anión  $X^-$

debe ser un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B y es un anión de un ácido X-H correspondiente que es significativamente más ácido que la especie C-H reactiva dominante del componente A. En particular, el anión X<sup>-</sup> está caracterizado por una pKa(C) del correspondiente ácido X-H de más de dos unidades por debajo de la pKa(A) del componente mayoritario A y que es inferior a 10,5. Si, por ejemplo, esa especie dominante del componente A es un malonato (pKa 13), la pKa de X-H debería ser inferior a 10,5. Preferiblemente, es inferior a 10, más preferiblemente inferior a 9,5, incluso más preferiblemente inferior a 9, mucho más preferiblemente inferior a 8,5. Si la especie C-H dominante del componente A es de otra naturaleza (por ejemplo, acetoacetato, pKa 10,7), la pKa de X-H debería ser al menos dos unidades menor que la de la especie A-H dominante del componente A. El componente C puede comprender más de un componente diferente dentro de los rangos especificados.

Además, es importante que X<sup>-</sup> sea reactivo con el componente B de acuerdo con una reacción de adición de Michael, a través del sitio donde se puede unir el protón ácido. Tras dicha reacción, el anión X<sup>-</sup> original se convierte así en un carbanión de mayor basicidad, con pérdida de la capacidad de reformar una especie X-H.

Finalmente, es importante que la reactividad de la especie X<sup>-</sup> hacia el componente B sea menor que la del anión de la especie C-H dominante del componente A. Esto asegura que se puede crear un tiempo de inducción eficaz. Preferiblemente, la reactividad es menor en un factor de al menos 3, más preferiblemente 5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 40, mucho más preferiblemente al menos 100. La reactividad, sin embargo, tampoco debería ser demasiado baja, ya que de lo contrario, la finalización de la reacción será demasiado lenta; la reacción no debería ser más lenta que la del anión del componente A en un factor de más de 10.000, preferiblemente no más de 5.000, más preferiblemente no más de 2.000, incluso más preferiblemente no más de 1.000, mucho más preferiblemente no más de 500.

El componente C está presente en una cantidad de al menos  $1 \mu\text{equiv./g}$  (microequivalentes por gramo de componentes sólidos orgánicos), preferiblemente más de  $5 \mu\text{equiv./g}$ , más preferiblemente más de  $10 \mu\text{equiv./g}$ , y preferiblemente no más de  $1 \text{ mequiv./g}$ , más preferiblemente no más de  $600 \mu\text{equiv./g}$ , mucho más preferiblemente no más de  $400 \mu\text{equiv./g}$ . El término *componentes sólidos orgánicos* se refiere a los componentes sólidos que forman resina, también denominados aglutinantes en una composición de recubrimiento, excluyendo los componentes volátiles, pigmentos, agentes de control de descolgamiento, y otros aditivos de pintura típicos. En particular, las cantidades se expresan en relación con la suma de los componentes A, B, C y D y F opcionales que reaccionan para formar la red reticulada. El componente C es el componente básico dominante, eventualmente puede iniciar (después de una cascada de etapas de reacción ácido-base) la reacción del componente A y B. Preferiblemente no hay cantidades significativas presentes de otras especies básicas que puedan directamente, o después de desbloquear un dióxido de carbono, iniciar la reacción entre los componentes A y B, sin consumirse en una reacción de adición de Michael (y no formar un enlace covalente) con el componente B. El componente C puede ser una especie de bajo peso molecular, pero también puede ser parte de una especie polimérica, y se puede combinar con el componente A y/o D en un polímero.

Se prefiere que además del componente C, también esté presente un componente D para permitir una vida útil más larga. Para algunas aplicaciones, la activación rápida tras la mezcla puede no presentar problemas (o incluso ser preferible), para otras se requiere una ventana de viabilidad mayor después de la mezcla. El componente D es un componente ácido X'-H que es similar en características al ácido correspondiente X-H del anión del componente C. X' puede ser el mismo que X, o puede ser diferente; el componente D también puede comprender múltiples especies de acuerdo con la definición. Por lo tanto, la pKa del componente D se define por ser inferior a 10,5 y ser 2 unidades menor que pKa(A). Preferiblemente, es inferior a 10, más preferiblemente inferior a 9,5, incluso más preferiblemente inferior a 9, mucho más preferiblemente inferior a 8,5. Además, si la especie C-H dominante del componente A es significativamente más baja que el malonato (por ejemplo, acetoacetato, pKa 10,7), la pKa de X'-H debería ser al menos dos unidades menor que la del componente dominante A. En general, la pKa de X'-H del componente D no será inferior a la de las especies X-H relacionadas con el componente C, ya que, de lo contrario, un cambio de ácido revertiría los roles de las especies X y X', como se reconocerá por los expertos en la técnica. X<sup>-</sup>, después de la desprotonación del componente D, es reactivo con el componente B de acuerdo con una reacción de adición de Michael, a través del sitio X' donde se une el protón ácido. Tras dicha reacción, el anión X<sup>-</sup> original se convierte así en un aducto de carbanión D-B de mayor basicidad, con pérdida de la capacidad de reformar una especie X-H.

La reactividad de la especie X<sup>-</sup> hacia el componente B sea menor que la del anión de la especie C-H dominante del componente A. Esto asegura que se puede crear un tiempo de inducción eficaz. Preferiblemente, es menor en un factor de al menos 3, más preferiblemente 5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 40, mucho más preferiblemente al menos 100. La reactividad, sin embargo, tampoco debería ser demasiado baja, ya que de lo contrario, la finalización de la reacción será demasiado

lenta; la reactividad no debería ser inferior a la del anión del componente A en un factor de más de 10.000, preferiblemente no más de 5.000, más preferiblemente no más de 2.000, incluso más preferiblemente no más de 1.000, mucho más preferiblemente no más de 500. Se aplica la misma preferencia de reactividad al anión X<sup>-</sup> en el componente C.

5

El componente C se puede preparar mediante una reacción ácido-base de una base fuerte y un componente X-H. El componente D (X'-H) puede añadirse por separado o, en el caso de los aniones X y X' o escogidos los mismos, el componente D también puede formarse junto con el componente C haciendo reaccionar una base fuerte con un exceso molar del componente D (X-H) para formar una mezcla de una sal del anión de X-H como Componente C y el exceso restante sin reaccionar X-H como Componente D. Evidentemente, es posible añadir un componente X'-H D adicional en el que X' no es el igual que el X-H original desde el cual se forma el componente C. En tal combinación, se prefiere, en vistas a mejorar la vida útil, que la cantidad molar total de las especies originales X-H y X'-H exceda la de la base fuerte original utilizada.

10

15

El componente D retrasa la reacción de reticulación entre el componente A y B en la composición y crea un tiempo de inducción. Esto también proporciona tiempo abierto en la aplicación de una capa de recubrimiento de la composición reticulable; el tiempo abierto es el tiempo en que la viscosidad es lo suficientemente baja para fluir y permitir que el aire atrapado escape y el solvente se evapore. Una gran cantidad y baja actividad del componente D proporciona un tiempo de inducción/retardo más largo. La cantidad equivalente preferida del componente D en la composición se puede definir en función de la cantidad equivalente del anión X<sup>-</sup> en el componente C. La relación molar preferida Rd/c del componente D sobre el anión X<sup>-</sup> básico en el componente C depende de la reactividad relativa del anión correspondiente X<sup>-</sup> hacia el componente B con respecto a los aniones del componente A. Cuanto menor es esta reactividad relativa del componente C en comparación con A, menor es la relación preferida para proporcionar un buen tiempo abierto; si esta reactividad relativa es mayor, la relación será mayor. En general, se necesita al menos un 1 % equivalente de componente D en comparación con el componente C, preferiblemente más del 10 %, más preferiblemente más del 50 %, incluso más preferiblemente más del 100 %; preferiblemente no es más del 5000 %, más preferiblemente no más del 4000, 3000, 2000, 1000 o del 500 %.

20

25

30

Como se ha descrito anteriormente, los componentes C y D también se pueden combinar en una molécula. Un ejemplo de dicha realización alternativa es una molécula que comprende un grupo funcional que contiene más de un X-H ácido que es la adición de Michael reactiva con B, como sería, por ejemplo, el caso de una 1,3-dicetona o nitrometano. Se considerará que una sal de tal material en donde uno o más de los grupos X-H ácidos está en forma de anión, contribuye uno o más equivalentes del componente C, pero el otro o uno o más grupos X-H no desprotonados proporcionarán uno o más equivalentes (por ejemplo, nitrometano 2, y ácido barbitúrico 3) de especies X'-H no desprotonadas capaces de reaccionar con el componente B a través de la adición de Michael (componente D). Un ejemplo de tal molécula que tiene tanto el componente C como D es una mono-sal de un compuesto de fórmula 1 en la R = H. Esta sal tiene un protón ácido C-H como componente D y un componente de sal C en donde X = X'. Un equivalente de tal sal de un X-H (mono-desprotonado) reaccionará con el componente B, seguido de la desprotonación del segundo grupo ácido restante (X'-H). Esto es análogo a una situación en la que C y D están separados y el componente C, como una sal de un solo grupo X-H, reacciona con la adición de Michael con B seguido de la desprotonación de un X'-H en otro componente D separado. Se ha de considerar que una sal de los grupos ácidos de metileno o metilo que contienen hidrógenos ácidos múltiples contribuye tanto al componente C como al D, por ejemplo, en una relación de 1:1 en el caso del metileno, o una relación 1:2 en el caso del nitrometano.

35

40

45

El componente D puede estar presente como una especie de bajo peso molecular, puede estar presente como un polímero, puede estar presente en una molécula junto con la funcionalidad del componente C, como se ha analizado en el párrafo anterior, también se puede combinar con un componente A en una sustancia polimérica, se puede combinar con el componente B como sustancia, y puede ser parte de un material en el que se combinan las funcionalidades A, C y D. Es posible que la composición contenga menos del 30 % en peso de resina de otros componentes capaces de experimentar la reacción de adición de Michael con el componente B no cubierta por las definiciones de los componentes A y D.

50

55

Los valores de pKa a los que se hace referencia son valores de pKa acuosos en condiciones ambientales (21 °C). Se pueden encontrar fácilmente en la bibliografía y, si es necesario, determinarse en una solución acuosa mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. A continuación, se proporciona una lista de los valores de pKa de los componentes relevantes.

Succinimida	9,5	Isatina	10,3
Etosuximida	9,3	Uracilo	9,9

Ftalimida	8,3	4-nitro-2-metilimidazol	9,6
5,5-dimetil hidantoína	10,2	Fenol	10,0
1,2,4-triazol	10,2	Acetoacetato de etilo	10,7
1,2,3-triazol	9,4	Ciano-acetato de etilo	9,0
Benzotriazol	8,2	acetilacetona	9,0
Bencenosulfonamida	10,1	1,3-ciclohexanediona	5,3
nitrometano	10,2	Sacarina	2,0
nitroetano	8,6	ácido barbitúrico	4,0
2-nitro-propano	7,7	malonato de dietilo	13,0

Las reactividades relativas en la adición de Michael de los componentes A, C, D y F hacia B y a las que se hace referencia pueden determinarse experimentalmente. La reactividad de los aniones de diversas especies X-H puede derivarse de experimentos modelo cuando se prueban en condiciones comparables en una formulación a temperatura ambiente con un exceso de grupos aceptores de RMA modelo B (por ejemplo, acrilato de butilo), y en presencia de una base al menos capaz para desprotonar el 1 % en moles del donante de RMA. El consumo de especies ácidas puede seguirse en el tiempo por titulación, RMN, GC u otros métodos analíticos adecuados conocidos por los expertos en la técnica.

Los componentes adecuados X-H (a partir de los cuales se pueden derivar las sales del componente C) y X'-H (componentes D) pueden ser ácidos en los que el protón ácido está unido a un átomo de C, N, P, O o S, y la reactividad de la adición de Michael tiene lugar a través de estos átomos. Preferiblemente, está unido a un átomo de C, N o P, mucho más preferiblemente un átomo de carbono o nitrógeno. X y X' en los componentes C y D preferiblemente se eligen cada uno independientemente para ser C, N o P.

Los compuestos C y D adecuados tienen X- o X'-H que se originan a partir de metino o metileno activados por dos o tres sustituyentes, seleccionándose estos sustituyentes de los grupos éster -CO<sub>2</sub>R, grupos cetona C(=O)R, grupos ciano y grupos nitro, o un grupo metilo, metileno o metino activado por un grupo nitro. Los ejemplos de componentes que son adecuados, como el componente D, o en su forma aniónica, como parte del componente C, son cianoacetatos, 1,3-dicetonas como acetilacetona y 1,3-ciclohexanediona, así como sus análogos sustituidos como dimedona, y nitroalcanos como nitrometano, nitroetano de 2-nitropropano. Una clase preferida de los componentes C y D X-H y X'-H son compuestos en los que la X del componente C, y/o X' en el componente D es un compuesto ácido de carbono (X=C); grupos metino, metileno y metilo activados por sustituyentes de extracción de electrones como ésteres CO<sub>2</sub>R, cetonas, grupos ciano y grupos nitro, en particular, componentes de acuerdo con la fórmula 1. Usualmente, han de estar presentes al menos dos de tales sustituyentes, aunque en el caso de nitro grupos, un sustituyente puede ser suficiente.

Otra clase preferida de componentes X-H y X'-H comprende compuestos en los que X del componente C, y/o X' en el componente D es un compuesto aza-ácido (X=N), preferiblemente estos compuestos ácidos N-H son derivados de un grupo Ar-NH-(C=O), -(C=O)-NH-(C=O)-, o un grupo -NH-(O=S=O)- o un heterociclo en el que el nitrógeno del grupo N-H está contenido en un anillo heterocíclico. Los componentes preferidos se pueden encontrar en la clase de componentes de imida, preferiblemente imidas cíclicas (opcionalmente sustituidas), como succinimida y etosuximida. Las hidantoínas sustituidas, uracilos y barbitúricos también entran en esta categoría. Otra clase adecuada está formada por sulfonamidas aromáticas, como bencenosulfonamida y p-toluenosulfonamida. La sacarina es un ejemplo de pKa baja en esta categoría.

Otra clase preferida de componentes X-H y X'-H comprende compuestos ácidos N-H derivados de heterocidos que contienen el N-H como parte del anillo heterocíclico. Los ejemplos son triazoles, pirazoles e imidazoles, por ejemplo, 2-metil-4-nitro-imidazol. Especialmente preferidos son los componentes de triazol como 1,2,4-triazol y benzotriazol.

Se descubrió que esto puede ser beneficioso habida cuenta de crear tanto una alta reactividad en combinación con una vida útil prolongada como un tiempo abierto si hay más de un grupo diferente implicado en la composición como X-H (relacionado con el componente C) y X'-H (componente D). Los inventores han encontrado que es favorable usar una combinación de uno o más grupos X-H o X'-H que tengan una pKa <8,9 y otros grupos X-H o X'-H que tengan una pKa >8,9; también han encontrado que es favorable combinar un componente de los compuestos aza-ácidos, en particular los triazoles, con imidas o metilenos activados como 1,3-dicetonas. Preferiblemente, en la composición reticulable, la pKa(C) es inferior a 8,9 y pKa(D) es superior a 8,9.

Preferiblemente en la composición reticulable

a. más del 50, preferiblemente más del 60, 70, o incluso más preferiblemente más del 80 % de los grupos

donantes de RMA en los componentes A son de grupos malonato,  
**b.** más del 50, preferiblemente más del 60, 70, o incluso más preferiblemente más del 80 % de los grupos  
 aceptores de RMA en los componentes B son de grupos acrilóilo,  
**c.** el componente C es una sal de benzotriazolida, una sal de 1,2,4-triazol o una sal de 1,3-  
 5 ciclohexanodiona,  
**d.** el componente D es benzotriazol o un triazol, una 1,3-dicetona o un imido.

La composición puede comprender además como componente o componentes E uno o más aditivos que inducen  
 10 tixotropía, en particular agentes de control de descolgamiento para su uso en aplicaciones de recubrimiento, y en particular, en capas gruesas.

La composición reticulable puede comprender además preferiblemente cantidades menores de uno o más  
 componentes F que comprenden un grupo X"-H ácido en el que X" es N, P, O, S o C, que es i) diferente de los  
 componentes A y D pero también un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B.  
 15 Estos componentes pueden ser, por ejemplo, componentes con el mismo intervalo de pKa que los componentes A,  
 pero que no tienen al menos 2 grupos reactivos para formar una red reticulada, teniendo los componentes C o uno o  
 más componentes ácidos N-H una pKa por encima de 10,5, por ejemplo, pirazoles e imidazoles. Dicho componente  
 se puede usar para moderar la reactividad del componente A para mejorar el tiempo abierto. La cantidad xF del  
 20 componente o componentes F es como máximo el 30 % en peso, más preferiblemente como máximo el 25, 20, 15 y  
 preferiblemente entre el 1-10 o el 1-5 % en peso con respecto al peso total de los componentes de formación de  
 resina A, B, C, D y F.

La composición reticulable, como se ha descrito anteriormente, generalmente no estará disponible en el mercado ya  
 25 que la vida útil es generalmente demasiado corta; el tiempo en el que la composición puede manipularse antes de  
 que la viscosidad aumente o que la gelificación haga esto imposible, es demasiado corto. Por lo tanto, la  
 composición reticulable debe completarse mezclando los componentes constituyentes A a F poco antes de la  
 aplicación. Por lo tanto, la invención también se refiere a kits de partes en las que las partes comprenden  
 combinaciones de los componentes constituyentes de la composición reticulable que no reaccionan.

En particular, el kit de partes para la fabricación de la composición de acuerdo con la invención comprende 1) una  
 parte I.1, que comprende el componente o componentes C y una parte II.1 que no comprende el componente o  
 componentes C, o como alternativa, 2) un kit de partes que comprende una parte I.2 que comprende el componente  
 B y una parte II.2 que no comprende el componente B, o como alternativa, 3) un kit de partes que comprende la  
 35 parte I.3 que comprende, en lugar del componente C, el compuesto ácido correspondiente X-H y una parte II.3 que  
 comprende una base fuerte para mezclar con la parte I.3 para convertir el compuesto ácido X-H en su componente  
 de sal correspondiente C.

Los inventores han encontrado que una forma preferida de combinar los componentes de la composición reticulable  
 es proporcionar una parte I.1 que comprende el componente C, preferiblemente en una parte del disolvente, si es  
 40 necesario, y preferiblemente también al menos parte del componente D y una parte II.1 separada que no comprende  
 los componentes C y que comprende los componentes A, B y opcionalmente D y F. La invención también se refiere  
 a un kit de partes I.1 y II.1 como se describe. La invención también se refiere a un método para formar la  
 composición reticulable añadiendo la parte I.1 del kit que contiene el componente C a una composición que contiene  
 el componente A o B.

Una manera alternativa de combinar los componentes para formar la composición reticulable completa es tener una  
 parte I.2 en la que el componente A y el componente C (y opcionalmente el componente D) se combinan, pero no el  
 componente B y una parte II.2 y que comprende el componente B, cuyas partes II.1 y II.2 pueden combinarse poco  
 50 antes del uso. La invención también se refiere a un kit de partes II.1 y II.2 como se describe y a un método para la  
 preparación de la composición reticulable que comprende la mezcla de las partes II.1 y II.2.

Una tercera forma útil o preparación de la composición reticulable es proporcionar una composición que comprenda  
 los componentes A, B y opcionalmente D y F, y en lugar de añadir el componente C como sal, añadir el componente  
 ácido correspondiente X-H seguido (poco antes de la aplicación) de la adición de una base fuerte que forma la sal  
 55 del componente C *in situ*. Lo mismo se puede lograr si se añade X-H en exceso molar a la base fuerte dejando X-H  
 residual como componente D. Este método requiere rutinas de mezcla adecuadas, por ejemplo, dilución de la base  
 fuerte y/o agitación/mezcla intensa, para que la formación de sal pueda ocurrir antes del inicio involuntario (local) de  
 la reacción de RMA de los componentes A y B. Este componente X-H también se puede añadir poco antes de la  
 aplicación de la composición reticulable. Opcionalmente, el componente de sal C se forma *ex situ* poco antes de la  
 60 aplicación haciendo reaccionar el componente X-H con una base fuerte y añadiéndose a los componentes restantes

de la composición reticulable. Por lo tanto, la invención también se refiere a una parte I.3 que comprende los componentes A, B y opcionalmente D y F, y en lugar del componente C como sal del componente ácido correspondiente X-H. La invención también se refiere a su uso para la preparación de una composición reticulable de acuerdo con la invención, a un kit de parte que comprende la parte I.3 y una parte separada II.3 que comprende una base fuerte y al proceso que comprende la mezcla de una parte I.3 y II.3. La invención también se refiere a composiciones obtenidas por los procesos de mezcla de los componentes A a C y opcionalmente D, E y F en cualquier orden particular, preferiblemente en un orden como el descrito anteriormente. La invención también se refiere a un método para preparar una composición reticulable que comprende proporcionar una primera composición que comprende los componentes A, B, D y F opcionales pero no el componente C y, justo antes del uso de la composición reticulable, formar el componente C haciendo reaccionar una base fuerte con un componente que contiene X-H *in situ* en la primera composición o *ex situ* seguido de la mezcla del componente C formado de este modo con la primera composición.

Se observa que en la composición,  $pK(D)$  es mayor que  $pK(C)$ . Sin embargo, cuando los componentes C y D están separados en un kit de partes, esto no es necesario porque en la mezcla tendrá lugar una reacción ácido-base entre X-H (D) y X<sup>-</sup> (C) y en equilibrio habrá X-H y X<sup>-</sup> en la composición reticulable.

La composición reticulable de acuerdo con la invención puede tener un tiempo de gelificación a temperatura ambiente de más de 20 minutos. Para muchas aplicaciones, tras completar la preparación de la composición reticulable, la composición resultante tiene preferiblemente un tiempo de gelificación, antes de la aplicación, a temperatura ambiente de más de 20 minutos, más preferiblemente más de 30 minutos, más preferiblemente más de 60 minutos, más preferiblemente más de 90 minutos. Un método para medir el tiempo de gelificación se describe a continuación. La composición reticulable se puede curar a diversas temperaturas, y también es posible y ventajoso hacerlo a bajas temperaturas que generalmente son las más desafiantes. La composición se puede curar a temperaturas inferiores a 120 °C, preferiblemente inferiores a 100, 80, 60, 50, 40 e incluso inferiores a 30 °C.

La composición reticulable de acuerdo con la invención comprende componentes formadores de red A, B, C, preferiblemente también D y opcionalmente F, y opcionalmente que comprenden disolvente, teniendo dicha composición preferiblemente

- a. Uno o más componentes A, preferiblemente un oligómero o polímero, en una cantidad  $x_a$  entre el 5 y el 95 % en peso con respecto a la resina total y
- b. uno o más componentes B, preferiblemente un dímero, trímero o tetrámero, oligómero o polímero, en una cantidad  $x_b$  entre el 5 y el 95 % en peso con respecto a la resina total, en donde  $x_a$  más  $x_b$  es al menos del 40, preferiblemente del 50, 60, 70, 80 o del 90 % en peso con respecto a la resina total,
- c. uno o más componentes básicos C en una cantidad  $x_c$  entre 0,001 y 1 mequiv./g de resina total),
- d. preferiblemente uno o más componentes D en una cantidad  $x_d$  de tal forma que la relación equivalente  $R_d/c$  de grupos X-H ácidos en el componente D sobre los grupos aniónicos básicos X<sup>-</sup> en el componente C está entre el 1 % y el 5000 %,
- e. uno o más componentes F opcionales en una cantidad  $x_f$  entre el 1 y el 30 % en peso con respecto a la resina total,
- f. opcionalmente un disolvente en una cantidad entre el 0,1 y el 80 % en peso con respecto al peso total de resina total más disolvente.

Dependiendo de la aplicación prevista, la composición reticulable también puede contener una cierta cantidad de uno o más disolventes diferentes, preferiblemente disolventes orgánicos. En aplicaciones de recubrimiento, puede preferirse añadir disolventes orgánicos, preferiblemente menos del 80 % en peso, más preferiblemente menos del 55, 45, 35, 25 % en peso. Con vistas a crear una mejor vida útil, se prefiere que el disolvente comprenda al menos un 1 % en peso de alcoholes primarios volátiles, más preferiblemente al menos un 3 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 5 % en peso, mucho más preferiblemente al menos un 8 % en peso de alcoholes primarios volátiles (con respecto al peso total de ABCD y F y el solvente). El punto de ebullición de los alcoholes volátiles primarios es preferiblemente menor de 140 °C, más preferiblemente menor de 130, 120, 110 y mucho más preferiblemente menor de 100 °C. Los ejemplos incluyen metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol. La composición reticulable también puede contener agua.

La invención hace posible proporcionar composiciones reticulables sustancialmente exentas de disolvente para aplicaciones especiales. Dichas realizaciones especiales son, por ejemplo, resinas de revestimiento en polvo o resina para materiales compuestos. Debido a que el peso molecular de los componentes A, B, C, D y F se puede elegir muy bajo, la viscosidad de la composición puede ser lo suficientemente baja para aplicaciones que requieren una baja viscosidad, incluso sin un disolvente. Los componentes de bajo peso molecular A a F ( $M_w < 500, 400, 300$  o

200) pueden usarse como diluyente reactivo. Por ejemplo, pueden usarse monoacetoacetato o monomalonato como componentes diluyentes reactivos A. La ventaja es que la composición tiene un contenido muy bajo de componentes orgánicos volátiles (VOC), lo que presenta una ventaja medioambiental significativa. Por lo tanto, en una de las realizaciones preferidas, la cantidad de disolvente orgánico añadido es baja y el VOC es inferior al 5, más preferiblemente inferior al 3, 2 o incluso al 1 % en peso. En esta realización, se prefiere que los componentes de resina A, B, C, D o F tengan un peso molecular Mw inferior a 50.000, 20.000, 10.000, 5000 o incluso inferior a 3000 g/mol. Esta composición puede usarse ventajosamente en aplicaciones en las que la evaporación de VOC es imposible o difícil o inaceptable.

Los componentes A, B, C, D y F reaccionan entre sí y se integran en la red reticulada. Como se ha descrito anteriormente, los componentes A y B tienen al menos dos grupos funcionales reticulados (los grupos donante y aceptor de RMA respectivamente) para formar la red reticulada. Preferiblemente, al menos uno de los componentes A o B tiene un promedio de más de 2, preferiblemente al menos 2,1 grupos funcionales de reticulación para proporcionar una red más densamente reticulada. Además de los componentes A y B, también cada uno de los componentes C, D y F puede comprender dos o más grupos donantes de RMA, de modo que se integran completamente en la red reticulada. En general, la cantidad total de componentes que tienen dos o más grupos de reticulación y, por lo tanto, pueden integrarse completamente en la red reticulada representa al menos el 40, más preferiblemente al menos el 50, 60 y el 70, y mucho más preferiblemente al menos el 80 % en peso del peso total de los componentes A, B, C, D y F. Sin embargo, se prefiere que los componentes A y B formen la mayoría de la red reticulada, preferiblemente al menos el 50, 60 o el 70 y mucho más preferiblemente al menos el 80 % en peso del peso total de los componentes de resina A, B, C, D y F.

Además, la composición reticulable puede contener otros componentes relevantes para la aplicación específica prevista. Estos pueden ser aditivos reológicos para inducir tixotropía para permitir la aplicación vertical de recubrimientos sin descolgamiento; la composición reticulable para su uso como composición de recubrimiento puede incluir todo tipo de aditivos de recubrimiento, tales como pigmentos, extensores, nanopartículas, fibras, estabilizantes, dispersantes, aditivos humectantes, aditivos antiespumantes, agentes de soplado, etc.

La composición reticulable de acuerdo con la invención se puede usar como composiciones de recubrimiento, para recubrimientos en el campo de, por ejemplo, recubrimientos de metal o madera, recubrimientos de plástico, recubrimientos de automóviles, aplicaciones marinas y protectoras, ya sea pigmentada o como capa transparente. También puede ser útil para aplicaciones en el campo de tintas, películas, adhesivos, espumas y materiales compuestos (como matriz compuesta). Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden la composición reticulable de acuerdo con la invención y otros aditivos para pintura, preferiblemente un agente de control de tixotropía, y a artículos compuestos que comprenden un material de carga, preferiblemente fibras o partículas, más preferiblemente fibras o partículas inorgánicas, y como material aglutinante, la composición reticulada de acuerdo con la invención.

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

Las siguientes abreviaturas se usaron para los productos químicos usados en los experimentos: DiTMPTA es tetraacrilato de di-trimetilopropano (obtenido en Aldrich (PM = 466 g/mol)) o usado como Sartomer SR355 (suministrado comercialmente por Sartomer); Disperbyk 163 es un dispersante suministrado comercialmente por Byk; Byk 310 y 315 son aditivos suministrados comercialmente por Byk; Kronos 2310 es un pigmento de TiO<sub>2</sub> suministrado comercialmente por Kronos, TBAH es hidróxido de tetrabutilamonio, TPAH es hidróxido de tetrapropilamonio, DBU es 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-[7]-eno, CHD es 1,3-ciclohexanodiona, EtAcAc es acetoacetato de etilo; TA es la temperatura ambiente, BT es Benzotriazol, la solución KBZT es la solución de benzotriazolida potásica en etanol como se describe a continuación.

#### Preparación de poliéster de malonato A

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

Preparación de la solución base C

Una cantidad de ácido (X-H) se disolvió en una solución de base fuerte en un disolvente alcohólico de acuerdo con la Tabla A (cantidades en gramos: todas las relaciones molares base fuerte/ácido son iguales a 1). La solución se dejó durante una noche antes de su uso.

Tabla A.

Código de base	Tipo de base	Cantidad de base fuerte	Tipo de ácido	Cantidad de ácido	Etanol
C1	KOH	7	Benzotriazol	14,86	63
C2	TBAH al 40 % en MeOH	5	Benzotriazol	0,92	0
C3	KOH	1	1,2,4-triazol	1,23	9
C4	DBU	0,50	Benzotriazol	0,39	2
C5	TPAH al 40 % en agua	1	Benzotriazol	0,23	0
C6	KOH	0,86	CHD	1,72	8
C7	Tributilamina	1	Benzotriazol	0,64	4

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

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

15 Determinación del tiempo de gelificación: Después de mezclar la base C con la formulación reticulable, la formulación se verificó visualmente a intervalos regulares para determinar el aumento de la viscosidad y el desarrollo de calor. El tiempo de gelificación se definió como el tiempo necesario para evitar que 10 g de formulación reticulable en un vial de 40 ml muestren cualquier movimiento cuando el vial se puso boca abajo.

20 Determinación del tiempo de secado: La pintura se pulverizó sobre un panel de rociado tratado con fosfato de 19 x 10,5 cm usando una pistola pulverizadora Devilbiss, boquilla FF-1.4 con una presión de aire de 3,5 bar que proporcionaba un espesor de capa de película seca entre 67 y 91  $\mu\text{m}$ . Inmediatamente después de la pulverización, la pintura se verificó regularmente (típicamente cada 2-5 min) manualmente para determinar su adhesividad en condiciones climatizadas (22 °C, 60  $\pm$  2 % de humedad relativa). Cuando la película ya no mostraba pegajosidad al tocarla manualmente, se verificó la película en busca de formación de piel y sequedad al tocarla con mayor fuerza y rotación. Si no se observó ninguna marca después de esta determinación, la pintura se definió como seca y se registró el tiempo de secado.

30 Medición de dureza de Persoz: La dureza pendular de Persoz se midió en una habitación adimatada a 23 °C, y una humedad relativa del 55 $\pm$ 5 %. La dureza se mide con un péndulo según Persoz como se describe en la norma ASTM D 4366. Los espesores de capa se midieron con un Fischer Pemascope MP40E-S cinco veces en diferentes lugares en el panel y se promediaron.

35 Análisis con Wavescan: Los paneles como se ha descrito anteriormente se analizaron usando el dispositivo Wavescan II de Byk instruments. Los datos se almacenaron usando el software Autochart de Byk. El análisis se realizó en la dirección perpendicular al gradiente de espesor. En este instrumento la luz de un diodo láser pequeño se refleja por la superficie de la muestra bajo un ángulo de 60°, y la luz reflejada se detecta en el ángulo de brillo (60° opuestos). Durante la medición, el "dispositivo Wavescan" se mueve a lo largo de la superficie de muestra a lo largo de una longitud de exploración de aprox. 10 cm, registrándose un punto de datos cada 0,027 mm. La estructura superficial de la muestra modula la luz del diodo láser. La señal se divide en 5 intervalos de longitud de onda en el intervalo de 0,1-30 mm y se procesa mediante filtración matemática. Para cada uno de los 5 intervalos se calcula un valor característico (Wa 0,1-0,3 mm, Wb 0,3-1,0 mm, Wc 1,0-3,0 mm, Wd 3,0-10 mm, We 10-30 mm), así como los valores del dispositivo Wavescan típicos de onda larga (LW, aprox. 1 -10 mm) y onda corta (SW, aprox. 0,3-1 mm). Los valores bajos significan una estructura de superficie lisa. Adicionalmente se instala una fuente de luz LED en el DOI de Wavescan y se ilumina la superficie por debajo de 20 grados después de pasar una apertura. La luz dispersada se detecta y se mide un denominado valor de matidez (du, <0,1 mm). Usando los tres valores del intervalo de onda corta Wa, Wb y du, se calcula un valor de DOI. (véase Osterhold e.a., Progress in Organic Coatings, 2009, vol. 65, n.º 4, págs. 440-443).

Tabla B

Código	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Resina de poliéster de malonato (A)	10	10	10	10	10	10

Sartomer SR355 (B)	5,81	6,46	5,81	6,46	7,02	7,02
EtAcAc (A)	0	0,35	0	0,35	0,35	0,35
Benzotriazol (D)	0	0	0	0	0,57	0
1,2,4-triazol (D)	0	0	0	0	0	0,33
Tipo de solución base (C)	C1	C1	C3	C3	C1	C3
Cantidad de solución base (C)	2,93	3,26	2,72	2,72	3,26	3,02
Tiempo de gelificación (min)	3	5	3	3	28	9

5 Las formulaciones reticulables se prepararon de acuerdo con la Tabla B (cantidades en gramos). Los componentes A, B y D se añadieron y se mezclaron. Posteriormente, se añadió la solución de base C y la formulación se mezcló de nuevo. El tiempo de gelificación se registró como se ha descrito anteriormente y los resultados se incluyen en la Tabla B.

10 Los tiempos de gelificación en la Tabla demuestran claramente que se observó una gelificación muy rápida cuando el poliéster malonato y Sartomer SR355 se mezclaron solo con el componente de base C (Ej. 1,3). También se observó que la reacción fue altamente exotérmica. Además, cuando se añadió EtAcAc, la gelificación fue muy rápida, a pesar de la funcionalidad algo más baja (Ej. 2,4). Curiosamente, cuando se añadió un exceso de componente D (Ej. 5,6), se observó un retraso significativo de la gelificación. El retraso fue mayor cuando el componente D era benzotriazol en comparación con cuando el componente D era 1,2,4-triazol, muy probablemente debido a la menor reactividad de benzotriazolida como donante de Michael.

Tabla C

Código	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Comp. 1
Resina de poliéster de malonato (A)	10	10	10	10	10	10
Sartomer SR355 (B)	6,46	7,02	7,02	6,0	6,0	6,0
EtAcAc (A)	0,35	0,35	0	0	0	0
Benzotriazol (D)	0	0,57	0,57	0,18	0	0
Tipo de solución base (C)	C2	C2	C5	C4	C6	C7
Cantidad de solución base (C)	3,68	3,68	2,99	2,89	3,31	4,54
Tiempo de gelificación (min)	4	28	35	37	±750	Sin gelificación

15 20 Las formulaciones reticulables de la Tabla C se prepararon y se ensayaron de manera similar en comparación con las formulaciones en la Tabla B. La comparación de los ejemplos Ej. 7 - 9 muestra que las sales con otros cationes neutros en la reacción de RMA se pueden usar como iniciadores para lograr la gelificación de estas formulaciones. De nuevo, la adición de un exceso de componente D (benzotriazol) dio como resultado tiempos de gelificación más largos.

25 La sal de base de nitrógeno DBU y benzotriazol dio como resultado una observación similar (Ej. 10), es decir, la gelificación se produjo en un tiempo similar al observado para otras muestras que contienen el componente D. Curiosamente, si se utilizó una base de nitrógeno más débil, tal como tributilamina, no se observó gelificación (Comp. 1). Esto podría explicarse por la mayor acidez del catión tributilamonio en comparación con DBU-H<sup>+</sup>, es decir, el primero inhibió significativamente la desprotonación de malonatos, mientras que el último no lo hizo.

30 Un caso especial es el uso de 1,3-ciclohexanodiona (Ej. 11), ya que este compuesto tiene dos enlaces CH ácidos. En su forma de sal mono-potásica, todavía estará presente un enlace CH ácido y potencialmente reactivo a RMA. Por lo tanto, actuará tanto como componente C como componente D. Este compuesto también se podría usar para iniciar la gelificación de esta composición reticulable. Sin embargo, debido a su bajo valor de pKa y baja reactividad potencial en las reacciones de RMA, se encontró un largo tiempo de gelificación.

Tabla D

Código	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
Kronos 2310	125,28	125,28	125,28	127,71	126,92	125,28
Disperbyk 163	3,77	3,77	3,77	3,84	3,82	3,77
Sartomer SR355 (B)	59,62	59,62	59,62	60,77	60,40	59,62
Resina de poliéster de malonato (A)	100	100	100	100	100	100
Sartomer SR355 (B)	8,51	8,51	8,51	10,4	9,8	8,51

EtAcAc (A)	3,47	3,47	3,47	3,47	3,47	0
Byk 310/315 (1:4 en masa)	0,94	0,94	0,94	0,96	0,95	0,92
Benzotriazol (D)	3,11	3,11	3,11	6,22	5,71	0,87
Acetil acetona (D)	0	5,23	10,45	10,45	9,6	0
Succinimida (D)	0	0	0	0	0	0,31
n-Propanol	27,5	27,9	26,3	26,95	26,5	14,69
Etanol	0	0	0	0	0	13,50
Acetato de butilo	27,5	27,9	26,3	26,95	26,5	0
Solución KBZT (C)	35,5	35,5	35,5	35,5	32,6	17,71

Tabla E

Espesor de capa seca ( $\mu\text{m}$ )	90	91	85	87	67	69
Tiempo de secado (min)	37	46	50	65	45	60
Tiempo de gelificación (min)	30	42	55	72	60	n.d.
Dureza después de 24 h de TA	116	109	115	68	138	109
Onda corta	6,7	4,6	5,0	4,0	7,8	31,7
Onda larga	2,5	3,2	3,7	2,4	4,8	4,7

5 Las formulaciones de ejemplo Ej. 12 - 17 se prepararon como pinturas pigmentadas, que tienen composiciones como las representadas en la Tabla X (cantidades en gramos).

10 La pintura pigmentada se preparó moliendo primero Kronos 2310, Disperbyk 163 y Sartomer SR355 juntos hasta dar una pasta de pigmento (primeros 3 componentes de la tabla D). La solución KBZT se obtuvo disolviendo 7 g de KOH y 14,86 g de benzotriazol (relación molar 1:1) en 63 g de etanol, produciendo una solución de 1,47 mequiv./g de benzotriazolida de potasio. A la pasta de pigmento, se le añadieron resina de malonato, más Sartomer SR355, EtAcAc, mezcla Byk 310/315, benzotriazol, acetil acetona, n-propanol y acetato de butilo en cantidades de acuerdo con la Tabla D. Todos los componentes se mezclaron. Posteriormente, se añadió la solución KBZT, la pintura ahora lista para pulverizar se mezcló y se pulverizó como se ha descrito anteriormente en 5 minutos después de la adición de la solución KBZT.

15 Se midieron el espesor de la capa seca ( $\mu\text{m}$ ), el tiempo de secado (min), el tiempo de gelificación (min), la dureza después de 24 horas de TA, la onda corta y la onda larga en estas formulaciones como se ha descrito anteriormente. Los resultados se incluyen en la Tabla E.

20 Se puede observar a partir de la comparación de los ejemplos Ej. 12, 13, 14 que el aumento de la cantidad de acetil acetona en las formulaciones dio como resultado tiempos de secado aumentados, así como tiempos de gelificación más largos, sin afectar demasiado a la dureza. La comparación del Ej. 14 y el Ej. 15 demuestra que el aumento del nivel de benzotriazol retrasó aún más el secado y el tiempo de gelificación. Sin embargo, cuando se aplicó una formulación muy similar (Ej. 16), que contenía menos solución KBZT en comparación con el Ej. 15, con un espesor de capa inferior, se obtuvieron buenos resultados con respecto al tiempo de secado, el equilibrio tiempo de secado/gelificación y la dureza. Finalmente, el Ej. 17 muestra que la succinimida es muy eficaz para extender el tiempo de secado, pero esto dio como resultado un alto valor de onda corta.

### 30 Ejemplo 18. Determinación de la reactividad de la adición de Michael de succinimida

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

40

Tabla F

Tiempo (min)	Succinimida restante (%)
3	99
30	87

60	77
120	60
180	48

A este nivel de catalizador ( $[succinimida]/[base] = 5$ ), el 23 % de los protones ácidos de succinimida se consumieron en aprox. 1 hora.

- 5 Usando el mismo método, también se determinó la reactividad para diversos otros componentes; como referencia se usó una configuración similar para la reactividad del malonato de dimetilo en estas condiciones (solo en este caso, el nivel restante de DMM se determinó con GC). La Tabla G enumera los resultados de las reactividades de adición de Michael relativas, expresadas como un número que indica el aumento inicial en % de conversión, por minuto, en estas condiciones. Se puede ver que en todos los casos, esta reactividad intrínseca es significativamente menor que la de un malonato, pero aún está presente.
- 10

Tabla G. Tasas de conversión relativa

Dimetilmalonato	42
Succinimida	0,33
Benzotriazol	0,29
1,2,4 triazol	0,91
5,5-dimetilhidantoína	0,03
Bencenosulfonamida	0,11

## REVINDICACIONES

1. Una composición reticulable por reacción de adición de Michael real (RMA) que comprende
- 5 a. Uno o más componentes A que tienen al menos 2 grupos donantes ácidos C-H en metileno o metino activados y que tiene una  $pK_a(A)$  entre 10,5 y 14,  
 b. Uno o más componentes B que tienen al menos 2 grupos aceptores insaturados activados, en donde una relación molar R de grupos aceptores con respecto a grupos donantes está entre 3:1 a 1:6 y cuyo componente o componentes B reaccionan con el componente o componentes A por adición de Michael real  
 10 (RMA) para formar una red reticulada,  
 c. siendo uno o más componentes básicos C una sal de un anión básico X<sup>-</sup> de un compuesto que contiene el grupo X-H ácido en el que X es N, P, O, S o C,  
 i. en una cantidad xc entre 0,001 y 1 mequiv./g de los componentes A, B, C, D),  
 15 ii. siendo el anión X<sup>-</sup> un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B y  
 iii. el anión X<sup>-</sup> está **caracterizado por** una  $pK_a(C)$  del correspondiente ácido X-H de más de dos unidades por debajo de la  $pK_a(A)$  del componente mayoritario A y que está por debajo de 10,5,  
 20 d. uno o más componentes opcionales D que comprenden uno o más grupos X'-H ácidos en donde X' es N, P, O, S o C,  
 i. siendo X' es un grupo igual o diferente al grupo X en el componente C,  
 ii. siendo el anión X'- un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente  
 25 B,  
 iii. siendo la  $pK_a(D)$  del grupo X'-H en el componente D más de dos unidades menor que  $pK_a(A)$  del componente A mayoritario y que es menor que 10,5,  
 iv. la relación equivalente Rd/c de grupos X'-H ácidos en el componente D sobre el anión básico X- en el componente C está entre el 1 y el 5000 %,
 30 e. sin incluir una composición que comprende un poliéster modificado con malonato de etilo a base de neopentilglicol y anhídrido hexahidrofáltico, di-trimetilopropano-tetraacrilato y tetrabutilamonio succinimida y acetoacetato de etilo.
- 35 2. Una composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende
- a. uno o más componentes D que comprenden uno o más grupos X'-H ácidos en donde X' es N, P, O, S o C,  
 40 i. siendo X' es un grupo igual o diferente al grupo X en el componente C,  
 ii. siendo el anión X'- un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B,  
 iii. siendo la  $pK_a(D)$  del grupo X'-H en el componente D más de dos unidades menor que la  $pK_a(A)$  del componente A mayoritario y que es menor que 10,5,  
 45 iv. la relación equivalente Rd/c de grupos X'-H ácidos en el componente D sobre el anión básico X- en el componente C está entre el 1 y el 5000 %.
3. La composición reticulable de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que  $pK_a(D)$  es igual a o mayor que la  $pK_a(C)$ .  
 50
4. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente uno o más componentes F que comprenden un grupo X''-H ácido en donde X'' es N, P, O, S o C  
 55 i. diferente de los componentes A y D,  
 ii. siendo F es un donante de adición de Michael que puede reaccionar con el componente B.
5. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 4 en la que la composición comprende menos del 50 % en moles y preferiblemente sustancialmente el 0 % en moles con respecto a los componentes básicos C de otro compuesto básico distinto de C que puede iniciar o catalizar la reacción de reticulación de RMA.  
 60

6. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5 que comprende
- uno o más componentes A en una cantidad  $x_a$  entre el 5 y el 95 % en peso y
  - uno o más componentes B en una cantidad  $x_b$  entre el 5 y el 95 % en peso, en donde  $x_a$  más  $x_b$  es al menos el 40 % en peso,
  - uno o más componentes básicos C en una cantidad  $x_c$  entre 0,001 y 1 mequiv./g de resina total),
  - uno o más componentes D en una cantidad  $x_d$  de tal forma que la relación equivalente  $R_d/c$  de grupos X'-H ácidos en el componente D sobre los grupos aniónicos básicos X- en el componente C está entre el 0 % y el 5000 %,
  - uno o más componentes F en una cantidad  $x_f$  entre el 0 y el 30 % en peso, en donde el % en peso es con respecto a los componentes de formación de resina total A, B, C, D y F y
  - opcionalmente un disolvente en una cantidad entre el 0,1 y el 80 % en peso con respecto al peso total de resina total más disolvente.
7. La composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6, en la que la mayoría, preferiblemente al menos el 50 % en moles de los grupos donantes RMA en uno o más componentes A son de grupos malonato o acetoacetato, más preferiblemente grupos malonato y en los que los componentes aceptores de RMA B son grupos acrilóilo o maleato o mezclas de los mismos, preferiblemente grupos acrilóilo.
8. La composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que los aniones X- y X'- en los componentes C y D tienen una reactividad de adición de Michael menor hacia el componente B que un anión del componente mayoritario A en un factor de al menos 3, pero no más de 10.000.
9. La composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que
- más del 50 % en moles de grupos donantes de RMA en los componentes A son de grupos malonato,
  - más del 50 % en moles de los grupos aceptores de RMA en el componente B son de grupos acrilóilo,
  - el componente C es una sal de benzotriazolida, una sal de 1,2,4-triazol o una sal de 1,3-ciclohexanodiona,
  - el componente D es benzotriazol o un triazol, una 1,3-dicetona o un imido.
10. La composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el anión X- en el componente C, y/o el grupo X' en el componente D es un compuesto aza-ácido (X=N) que comprende preferiblemente una molécula que contiene el N-H como parte de un grupo Ar-NH-(C=O), -(C=O)-NH-(C=O)-, o un grupo -NH-(O=S=O)-, o un heterociclo en el que el nitrógeno del grupo N-H está contenido en un anillo heterocíclico, preferiblemente una imida cíclica, preferiblemente una succinimida opcionalmente sustituida o un componente de triazol, preferiblemente benzotriazol o 1,2,4-triazol, o en el que anión X- del componente C, y/o el grupo X' en el componente D es un compuesto de carbono-ácido (X=C), que comprende preferiblemente una molécula que contiene un metino o metileno activado por dos o tres sustituyentes, siendo estos sustituyentes seleccionados de grupos éster -CO<sub>2</sub>R, grupos cetona C(=O)R, grupos ciano y grupos nitro, o un grupo metilo, metileno o metino activado por un grupo nitro, preferiblemente una 1,3-dicetona, preferiblemente acetilacetona o 1,3-ciclohexanodiona, o versiones sustituidas de los mismos, o en donde el anión X- en el componente C, y/o el grupo X' en el componente D se derivan de una sulfonamida aromática, preferiblemente bencenosulfonamida o toluenosulfonamida.
11. La composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el componente C es un triazol y el componente D, un imido o una 1,3 dicetona.
12. Un kit de partes para la fabricación de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que comprende 1) una parte I.1, que comprende el componente C y preferiblemente también al menos parte del componente D y una parte II.1 que no comprende el componente C y que comprende los componentes A, B y opcionalmente D y F o como alternativa, 2) un kit de partes que comprende una parte I.2 que comprende el componente C, el componente A, disolventes opcionales y opcionalmente al menos una parte del componente D pero que no comprende el componente B y la parte II.2 que comprende el componente B y otros componentes opcionales D y F o, como alternativa, un kit de partes o, como alternativa, 3) un kit de partes que comprende la parte I.3 que comprende los componentes A, B opcionalmente D y F y en lugar del componente C el correspondiente compuesto ácido X-H y una parte II.3 que comprende una base fuerte para mezclar con la parte I.3.
13. Un método para preparar una composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende proporcionar un kit de partes de acuerdo con la reivindicación 12 y mezclar

las partes I.1 con la parte II.1 o, como alternativa, la parte I.2 con la parte II.2 o, como alternativa, la parte I.3 con II.3.

14. El uso de una composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en la preparación de una composición de revestimiento, tinta, película, adhesivo, espuma o matriz compuesta.

5

15. Composiciones de recubrimiento que comprenden la composición reticulable de acuerdo con las reivindicaciones 1-11, y aditivos de pintura adicionales, preferiblemente un agente de control de tixotropía.