

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 681**

51 Int. Cl.:

**C09D 175/14** (2006.01)

**C08K 5/37** (2006.01)

**C08G 75/045** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2016 PCT/US2016/022095**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16145359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2016 E 16714114 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3268440**

54 Título: **Composiciones a base de tioleno con vida útil ampliada**

30 Prioridad:

**12.03.2015 US 201514645450**

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

**18.06.2020**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**POWELL, ADAM B.;  
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;  
BOWLES, STEVEN E. y  
MORAVEK, SCOTT J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 767 681 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**

Composiciones a base de tioleno con vida útil ampliada

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición curable que comprende un polieno y un politiol con vida útil ampliada.

**10 Antecedentes de la invención**

Los polienos que contienen grupos insaturados, tales como grupos acrililo, reaccionan con compuestos que contienen hidrógeno. Se cree que dicha reacción implica la adición de un anión derivado del compuesto nucleófilo, que contiene hidrógeno activo, que actúa como donante, a un grupo insaturado activado, que sirve como aceptor. Cuando estos compuestos que contienen hidrógeno activo son compuestos de C-H tales como éster malónico o acetoacetato, la reacción se conoce como reacción de adición de Michael. También se sabe que los compuestos-SH pueden funcionar como compuestos que contienen hidrógeno activo en un mecanismo de reacción que es similar al de la reacción de adición de Michael. Dicho mecanismo de reacción con compuestos-SH se denomina reacción de tioleno.

Los catalizadores para la reacción de tioleno incluyen compuestos de amonio cuaternario, tetrametil guanidina, diazabicyclo-undeceno y diaza-bicyclo-noneno. Las reacciones de tioleno catalizadas por estas bases fuertes son difíciles de controlar y tienen una vida útil corta. La vida útil se define como el período de tiempo que una mezcla de polieno-politol curable permanece apropiada para aplicación tras mezcla. Dicha composición no tiene forma de gel y tiene una viscosidad suficiente para aplicación en forma de revestimiento.

El documento US 5.976.422 divulga una composición polimerizable que comprende al menos un monómero que tiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, un poli(monómero de tiol) y opcionalmente, entre otros, un monómero de anhídrido.

**30 Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición curable que comprende:

- (a) un polieno,
- (b) un politiol,
- (c) un anhídrido y
- (d) un catalizador básico.

**40 Descripción detallada**

El término "polímero" también significa la inclusión de un copolímero y un oligómero.

Acrílico y metacrílico se designan como (met)acrílico. De manera análoga, alilo y metalilo se designan como (met)alilo.

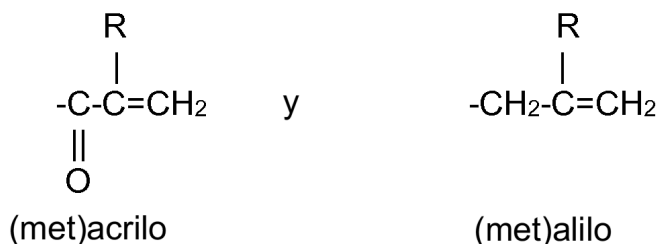
Alifático y cicloalifático se designan como (ciclo)alifático.

A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares están en base promedio en número determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando patrones de poliestireno con la unidad g/mol.

Los polienos apropiados para uso en la presente invención son numerosos y pueden variar de forma amplia. Dichos polienos pueden incluir los que se conoce en la técnica. Los ejemplos no limitantes de los polienos apropiados pueden incluir los que vienen representados por la fórmula:



en la que A es un resto inorgánico, m es un número entero de al menos 2 y X es un resto olefinicamente insaturado y m es al menos 2, normalmente de 2 a 6. Los ejemplos de X son grupos de la siguiente estructura:



en la que cada R es un radical seleccionado entre H y metilo.

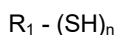
5 Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por medio de exposición a radiación. Los ejemplos de dichos materiales son copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad (met)acrílica, (met)acrilatos de resina epoxi, poli((met)acrilatos de éster), poli((met)acrilatos de éter), poli((met)acrilatos de uretano), (met)acrilatos de amina, (met)acrilatos de silicona y (met)acrilatos de melamina. La masa molecular promedio expresada en número (Mn) de estos compuestos es preferentemente de alrededor de 200 a 10.000. Preferentemente, la molécula contiene en promedio de 2 a 20 enlaces dobles olefínicos que son polimerizables por medio de exposición a la radiación. Preferentemente, se usan (met)acrilatos alifáticos y/o cicloalifáticos en cada caso. De forma particularmente preferida, se prefieren los poli((meta)acrilatos de uretano) (ciclo)alifáticos y poli((met)acrilatos de éster) (ciclo)alifáticos. Se pueden usar aglutinantes de forma individual o en forma de mezcla.

15 Los ejemplos específicos de poli((met)acrilatos de uretano) son productos de reacción de los poliisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona que incluyen isocianurato y derivados biuret de los mismos con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el (met)acrilato de hidroxialquilo en una relación de equivalentes de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación de equivalentes NCO/OH mayor de 1, para formar un producto de reacción que contiene NCO que posteriormente se puede someter a prolongación de cadena con un poliol tal como un diol o un triol, por ejemplo, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol y/o trimetilol propano. Los ejemplos de poli((met)acrilatos de éster) son productos de reacción de ácido (met)acrílico o anhídrido con polioles, tales como dioles, trioles y tetraoles, incluyendo polioles alquilados, tales como dioles y trioles propoxilados. Los ejemplos de polioles incluyen 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritritol y 1,6-hexano diol propoxilado. Los ejemplos específicos de poli((met)acrilato de éster) son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

30 Además de los (met)acrilatos, se pueden usar compuestos de (met)alilo bien solos o en combinación con (met)acrilatos. Los ejemplos de materiales de (met)alilo son poli(éteres de alilo) tales como éter dialílico de 1,4-butano diol y el éter trialílico de trimetilol propano. Los ejemplos de otros materiales de (met)alilo son poliuretanos que contienen grupos (met)alilo. Por ejemplo, los productos de reacción de poliisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona que incluyen isocianurato y derivados de biuret de los mismos con éteres alílicos con funcionalidad de hidroxilo, tales como éter monoalílico de 1,4-butano diol y éter dialílico de trimetilol propano. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el éter alílico con funcionalidad de hidroxilo en una relación de equivalentes de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación de equivalentes NCO/OH mayor de 1, para formar un producto de reacción que contiene NCO que posteriormente se puede someter a prolongación de cadena con un poliol tal como un diol o un triol, por ejemplo, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol y/o trimetilol propano.

40 Tal y como se usa en la presente memoria, "material con funcionalidad de politiol" se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos funcionales tiol (SH). Los materiales apropiados con funcionalidad de politiol para uso en la formación de la composición de revestimiento protector apto para curado son numerosos y pueden variar de forma amplia. Dichos materiales con funcionalidad de politiol pueden incluir los que se conocen en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales apropiados con funcionalidad de politiol pueden incluir, aunque sin limitación, politioles que tienen al menos dos grupos tiol que incluyen compuestos y polímeros. El politiol puede tener enlaces de éter (-O-), enlaces sulfuro (-S-), incluyendo enlaces de polisulfuro (-S<sub>x</sub>-), en la que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de dichos enlaces.

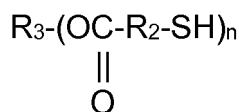
50 Los politioles para uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, materiales de fórmula:



en la que R<sub>1</sub> es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente de 2 a 6.

55 Los ejemplos no limitantes de politioles apropiados incluyen, aunque sin limitación, ésteres de ácidos que contienen tiol de fórmula HS-R<sub>2</sub>-COOH en la que R<sub>2</sub> es un resto orgánico con compuestos de polihidróxido de estructura R<sub>3</sub>-

(OH)<sub>n</sub> en la que R<sub>3</sub> es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente de 2 a 6. Estos componentes se pueden hacer reaccionar en condiciones apropiadas para proporcionar politioles que tienen la estructura general:



5 en la que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y n son como se ha definido con anterioridad.

Los ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico (HS-CH<sub>2</sub>COOH), ácido α-mercaptopropiónico (HS-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH) y ácido β-mercaptopropiónico (HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) con compuestos de polihidróxido tales como glicoles, trioles, tetraoles, pentaoles, hexaoles y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de politioles apropiados incluyen, aunque sin limitación, bis (tioglicolato) de etilen glicol, bis (β-mercaptopropionato) de etilen glicol, tris (tioglicolato) de trimetilolpropano, tris (β-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis (tioglicolato) de pentaeritritol y tetraquis (β-mercaptopropionato) de pentaeritritol y mezclas de los mismos.

15 Normalmente, la relación en moles de politiol con respecto a polieno es de 0,1 a 10/1, tal como de 0,4 a 1,6/1.

Los anhídridos útiles en la práctica de la invención normalmente tienen pesos moleculares de 50 a 1.000.000. Pueden ser anhídridos monoméricos de peso molecular reducido, por ejemplo, aquellos con pesos moleculares dentro del intervalo de 98 a 900, o anhídridos poliméricos, por ejemplo, los que tienen un peso molecular de hasta 1.000.000. Los ejemplos de anhídridos monoméricos son anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, incluyendo anhídridos con sustitución de alquilo tales como anhídrido metil hexahidroftálico y anhídrido metil succínico.

Los ejemplos de polímeros que contienen anhídrido son polímeros (met)acrílicos que contienen anhídrido que tienen al menos dos grupos anhídrido y que tienen un peso molecular de 1.000 a 1.000.000.

El polímero (met)acrílico que contiene anhídrido se puede preparar por medio de diversos métodos conocidos por el experto en la técnica, tal como polimerización por radicales libres controlada o por radicales libres convencional. Por ejemplo, el polímero (met)acrílico que contiene anhídrido se puede preparar por medio de técnicas convencionales en los cuales los monómeros, el disolvente y los catalizadores convencionales tales como perbenzoato de t-butilo se introducen en un recipiente de polimerización y se calientan hasta aproximadamente 75-200 °C, durante aproximadamente 0,5-6 horas para formar el polímero.

El polímero (met)acrílico que contiene anhídrido se forma por medio de polimerización de monómeros de metacrilatos de alquilo, o acrilatos de alquilo o mezclas de los mismos, donde los grupos alquilo tienen 1-12 átomos de carbono y anhídridos etilénicamente insaturados (o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados que se convierten en el anhídrido de ácido durante la polimerización).

Los acrilatos de alquilo y metacrilatos típicos que se pueden usar para formar el polímero acrílico de anhídrido son los siguientes: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo y similares. Se pueden usar también otros monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno, 2-metil estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, (met)acrilato alcoxil silanos y ácido (met)acrílico. Estos y otros monómeros están normalmente presentes en cantidades de hasta 99, tal como de 60 al 95 por ciento en peso basándose en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero.

Normalmente, los anhídridos etilénicamente insaturados útiles son anhídrido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido isobutenil succínico y similares. Normalmente, el anhídrido etilénicamente insaturado está presente en el polímero (met)acrílico en cantidades de al menos 1, tal como de un 5 a un 40 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el polímero.

El anhídrido está presente en la composición en cantidades de un 0,001 a un 20, tal como de un 0,01 a un 10 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina de la composición.

La composición también contiene un catalizador que tiene un pH básico. Catalizadores apropiados incluyen aminas secundarias y terciarias y fosfinas. Los ejemplos incluyen trietilamina, dimetilhexilamina, dimetiloctilamina, dimetildodecilamina, dimetilamino alcohol, tetrametil guanidina, diaza-biciclo-octano, diaza-biciclo-undeceno, diaza-biciclo-noneno, trioctil fosfina y trifetil fosfina. El catalizador está presente en la composición en cantidades de un 0,001 a un 10, tal como de un 0,01 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la composición. En una realización de la invención, la relación en moles de anhídrido con respecto a catalizador está dentro del intervalo de 0,1 a 10/1, tal como de 1 a 5/1.

5 Se pueden formular otros ingredientes opcionales, tales como colorantes, tintes, plastificantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos, diluyentes reactivos, estabilizadores de la luz de amina con impedimento estérico, absorbedores de luz UV y estabilizadores para dar lugar a composiciones curables de la presente invención. Estos ingredientes pueden estar presentes (en base individual) en cantidades de hasta un 30 por ciento, con frecuencia de un 0,1 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película.

10 Las composiciones pueden contener también un pigmento. Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, aunque sin limitación, pigmento en bruto de dioxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas colorantes), bencimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrol pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono, óxido de hierro y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

15 Los ejemplos de colorantes incluyen, aunque sin limitación, los que son disolventes y/o de base acuosa tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes con mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbeno y trifenil metano.

20 Las composiciones pueden contener un pigmento inhibidor de corrosión cuando se usa la composición como imprimación. Los ejemplos de pigmentos inhibidores de corrosión son sales metálicas seleccionadas entre sal de sodio, sal de magnesio, sal de calcio, sal de litio, sal de zinc, sal de cromo, sal de titanio, sal de circonio, sal de aluminio, sal de bario, sal de estroncio, sal de molibdeno, sal de cerio, sal de praseodimio, sal de cromo, sal de plomo, sal de itrio o combinaciones de los mismos. Además, los ejemplos de sales metálicas incluyen hidróxido metálico, carbonato, fosfato, fosfonato, fosfito, polifosfato, cromato, molibdato, silicato, borato, metaborato, óxido o combinaciones de los mismos.

30 Cuando está presente, el pigmento está normalmente presente en la composición en cantidades de hasta un 80, tal como de un 1 a un 80 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de la composición.

35 Normalmente, las composiciones contienen un diluyente para disolver y/o dispersar los diversos ingredientes en la composición. Los ejemplos de diluyentes apropiados son materiales orgánicos y materiales aromáticos tales como tolueno y xileno, ésteres tales como acetato de butilo y acetato de amilo, éteres tales como éteres dialquílicos de etilen y propilen glicol, cetonas tales como etil metil cetona y amil metil cetona.

40 Normalmente, las composiciones se formulan hasta un contenido de sólidos de un 1 a un 100, tal como de un 20 a un 80 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

45 Los ingredientes de la composición se mezclan unos con otros con mezcla de baja cizalladura para formar la composición curable. Cuando están presente los pigmentos, normalmente se trituran con mezcla de baja cizalladura en uno de los ingredientes resinosos de la composición tal como el politol o poliemo o anhídrido para formar una pasta de pigmento que posteriormente se incorpora en la composición con mezcla de baja cizalladura.

50 Las composiciones curables son útiles como composiciones de revestimiento decorativo o protector y se pueden usar como revestimientos de imprimación o revestimientos protectores incluyendo revestimientos de color y revestimientos transparentes. Las composiciones se pueden curar a bajas temperaturas tales como -10 a 80 °C, y encuentran utilidad particular en el repintado de automóviles y camiones.

55 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar sobre cualquier diversidad de sustratos tales como sustratos metálicos, vidrio, madera y/o sustratos poliméricos, y se pueden aplicar por medios convencionales que incluyen, aunque no de forma limitante, cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y similares. Del modo más frecuente, se aplica pulverización. Se pueden usar técnicas de pulverización comunes y equipamiento para pulverización al aire, pulverización sin aire, y pulverización electrostática que emplean métodos manuales y/o automáticos. Los sustratos apropiados incluyen, aunque sin limitación, sustratos metálicos tales como metales ferrosos, cinc, cobre, magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio y otros sustratos metálicos y de aleación tales como los normalmente usados en la fabricación de carrocerías de automóviles y otros vehículos. Los sustratos de metal ferroso pueden incluir hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

65 Las composiciones de la presente invención también se pueden aplicar sobre sustratos elastoméricos, plásticos o compuestos, tales como los que se encuentran en los vehículos a motor. Por "plástico" se entiende cualquiera de los materiales no conductores sintéticos termoestables o termoplásticos comunes, incluyendo olefinas termoplásticas

tales como polietileno y polipropileno, uretano termoplástico, policarbonato, compuesto de moldeo de lámina termoestable, compuesto de moldeo de inyección-reacción, materiales basados en acrilonitrilo, nailon y similares. Por "material compuesto" se entiende un sustrato que consiste en fibras, normalmente de vidrio o carbono, u otro material de carga que se incorpora con materiales poliméricos o plásticos, comúnmente de polímeros de tipo epoxi.

Como se muestra en los siguientes Ejemplos, las composiciones sin el anhídrido tienen vidas útiles relativamente reducidas. Sin embargo, las composiciones con el anhídrido tienen vidas útiles prolongadas. Sin embargo, los revestimientos curados resultantes tienen propiedades físicas equivalentes a los revestimientos curados sin el anhídrido.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ayudar a entender la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

#### Ejemplo A

Se preparó un pigmento triturado en un vaso de precipitados de acero inoxidable de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Descripción del objeto	Masa (g)
Thiocure PETMP <sup>1</sup>	668,6
DISPERBYK-163 <sup>2</sup>	7,5
BYK-325 <sup>2</sup>	7,5
acetato de n-butilo	71,6
Agitar con álabe de Cowles durante 5 minutos	
Mapico Black 845 <sup>3</sup>	12,1
acetato de n-butilo	10,8
Agitar con álabe de Cowles durante 5 minutos	
Talcron MP 15-38 <sup>4</sup>	417,5
Tioxide TR92 <sup>3</sup>	33,4
Descripción del objeto	Masa (g)
acetato de n-butilo	71,6
Agitar con álabe de Cowles durante 20 minutos	
<sup>1</sup> Tetraquis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG. <sup>2</sup> Agente de dispersión y Aditivo de flujo de BYK USA Inc. <sup>3</sup> Pigmentos de Huntsman. <sup>4</sup> Talco de Barretts Minerals Inc.	

A continuación se colocó la dispersión en un Hockmeyer Micromill equipado con medio de trituración Zirconox 0,7-1,2 mm. Cuando se muele, se colocó hielo seco alrededor del recipiente para controlar la temperatura. Se molió la dispersión hasta obtener un tamaño de partícula de 18-20 micrómetros. A continuación se redujo la mezcla con 220,4 g de acetato de n-butilo.

#### Ejemplo 1

Se combinaron las formulaciones de ejemplo listadas en la Tabla 1 y se evaluó la vida útil. Se determina la vida útil por medio de cambio de viscosidad con el tiempo en un Viscosímetro CAP 2000 con un conjunto de husillo n°. 1 a 900 rpm a 25 °C. La vida útil se presenta como el tiempo que tarda la viscosidad en alcanzar un valor del doble de la viscosidad inicial. El tiempo de gel es el tiempo transcurrido tras la combinación de todos los ingredientes hasta que la composición no fluye, tal como cuando se invierte el frasco y la composición no fluye. También se sometieron a ensayo las formulaciones seleccionadas en cuanto a propiedades de secado de película y curado. El tiempo de adhesión libre es la cantidad de tiempo necesaria para que un revestimiento logre un nivel de sequedad, tal como tras la aplicación y retirada de una bola de algodón, no se transfieren fibras de algodón a la superficie del revestimiento. Se presentan frotados dobles MEK como el número de frotados dobles, con un trapo sumergido en etil metil cetona, necesarios para disolver el revestimiento de manera que el sustrato sea visible. Se llevó a cabo el presente ensayo 1 hora después de libre de adhesión y el número máximo de frotados dobles registrado es de 100.

**Tabla 1**

	<b>Fórmula en peso (g)</b>				
	1A*	1B*	1C	1D	1E*
Ejemplo A	50,0	50,0	50,0	9,8	50
SR399LV <sup>1</sup>	18,3	18,3	18,3	3,6	18,3
acetato de n-butilo	13,2	8	7,9	1,1	13,0
Resina de anhídrido <sup>2</sup>	0	0	0,7	0	1,04
anhídrido maleico	0	0	0	1,13 <sup>3</sup>	0
Catalizador <sup>4</sup>	0	5,2	5,2	1,0	0
	<b>Propiedades</b>				
Vida útil (min)	30-45	30-45	60-75	120	<15
Tiempo de gel	>3 h	102 min	2-3 h		<15
Tiempo libre de adhesión (min)	300	105-120	30-45		
Frotados dobles MEK	100	90	100		
*Ejemplo comparativo <sup>1</sup> Acrilato penta-funcional de Sartomer. <sup>2</sup> Ejemplo 1 del documento US 4798745. <sup>3</sup> Solución de anhídrido maleico al 1 % en peso en acetato de n-butilo. <sup>4</sup> Solución de N,N-dimetiletanolamina al 1 % en peso en acetato de n-butilo.					

- Las composiciones del Ejemplo 1A, 1B y 1C se aplicaron por pulverización con una pistola de pulverización Accu-Spray HG18 3M con una boquilla de 1,8 mm a paneles de acero laminado en frío ACT (10,16 cm por 30,48 cm) con un electrorevestimiento ED6060 disponible en ACT Laboratories, Inc. Se aplicaron las composiciones en dos revestimientos con un lavado instantáneo ambiental hasta apreciar visiblemente sequedad entre los revestimientos. Se obtuvo un espesor de película seca de aproximadamente 2,5 a 3,5 milésimas de pulgada (de aproximadamente 64 a 89 micrómetros). Tras la aplicación del revestimiento, se permitió el curado en condiciones ambientales.
- 5
- 10 Se puede apreciar a partir de la Tabla 1 que el catalizador es normalmente necesario para lograr un tiempo reducido libre de adhesión y buenas propiedades de resistencia de disolvente pero a costa de disponer de una vida útil reducida. Con la incorporación de anhídrido con catalizador, se logra una vida útil más larga al tiempo que también se dispone de un tiempo reducido libre de adhesión y excelente resistencia de disolvente, una combinación deseable de propiedades. También se puede apreciar que el uso de un catalizador sin anhídrido puede también curar la fórmula si se desea.
- 15

## REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:
- 5 (a) un polieno,  
(b) un politiol,  
(c) un anhídrido, y  
(d) un catalizador básico.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, que además comprende un pigmento.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el pigmento es un pigmento que inhibe la corrosión.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el polieno tiene la fórmula estructural
- $A - (X)_m$
- en la que A es un resto orgánico; X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2.
- 20 5. La composición de la reivindicación 4 en la que
- (a) X está seleccionado entre  $-C(O)CHR=CH_2$  y  $-CH_2-CHR=CH_2$ , donde R es hidrógeno o metilo; o
- (b) A contiene grupos seleccionados entre éster y uretano; o
- 25 (c) A procede de un poliisocianato; o
- (d)  $A-(X)_m$  es poli((met)acrilato de uretano); o
- (d)  $A-(X)_m$  es poli((met)acrilato de éster); o
- (f) m es de 2 a 6.
- 30 6. La composición de la reivindicación 5 (c) en la que el poliisocianato es un alifático que incluye un poliisocianato cicloalifático.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el politiol tiene la fórmula estructural  $R_1(SH)_n$  donde  $R_1$  es un resto orgánico y n es al menos 2.
- 35 8. La composición de la reivindicación 7 en la que
- (a)  $R_1$  contiene grupos éster; o
- (b)  $R_1$  procede de un poliol; o
- 40 (c) el politiol es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad de tiol y un poliol; o
- (d) n es de 2 a 6.
9. La composición de la reivindicación 1, en la que el anhídrido es un polímero que contiene anhídrido.
- 45 10. La composición de la reivindicación 9, en la que el polímero es un polímero (met)acrílico.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que el catalizador es una amina secundaria o terciaria.
12. La composición de la reivindicación 1, en la que (d) está presente en la composición en cantidades de un 0,001 a un 10 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina de la composición.
- 50 13. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación en moles de politiol/polieno es de 0,1 a 10/1 o en la que el anhídrido está presente en la composición en cantidades de un 0,001 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso de los sólidos de resina de la composición.
- 55 14. La composición de la reivindicación 2, en la que el pigmento está presente en la composición en cantidades de hasta un 80 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de la composición.
15. La composición curable de la reivindicación 1 que comprende:
- 60 (a) un polieno,  
(b) un politiol,  
(c) de un 0,001 a un 20 por ciento en peso de anhídrido,  
(d) de un 0,001 a un 10 por ciento en peso de un catalizador básico, y  
(e) de un 0,1 a un 80 por ciento en peso de un pigmento,
- 65 siendo la relación en moles de (b) con respecto a (a) de 0,1 a 10/1, estando basado (c) y (d) en el peso de sólidos de



resina en la composición, estando basado el porcentaje en peso de (e) en el peso de sólidos de la composición.