

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 140**

51 Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2018 PCT/IB2018/056665**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2019 WO19049004**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2018 E 18774131 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 3678776**

54 Título: **Catalizador termolatente y su uso en composiciones curables**

30 Prioridad:

07.09.2017 US 201715698037

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

24.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHOU, HONGYING;
MORAVEK, SCOTT J.;
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;
DENG, JUN y
MARTZ, JONATHAN THOMAS**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 976 140 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

Catalizador termolatente y su uso en composiciones curables

5 Campo de la invención

La presente invención se dirige a catalizadores termolatentes que contienen estaño y su uso en composiciones curables para controlar la velocidad de curado.

10 Antecedentes de la invención

La catálisis es un inicio o un cambio en la velocidad de una reacción química, debido a la participación de un material llamado catalizador. Los catalizadores que aceleran la reacción se denominan catalizadores positivos. Los catalizadores que ralentizan la reacción se denominan catalizadores negativos o inhibidores. A diferencia de los reactivos, un catalizador no es consumido por la propia reacción.

Un catalizador funciona al proporcionar una vía de reacción alternativa al producto de reacción. La velocidad de la reacción aumenta cuando esta ruta alternativa tiene una energía de activación inferior, que la ruta de reacción no mediada por el catalizador. Los catalizadores también pueden permitir reacciones que de cualquier otra manera serían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción y/o la selectividad, o permitir que la reacción se desarrolle a temperaturas más bajas de lo que sería posible de cualquier otra manera. Como tal, los catalizadores pueden ser herramientas muy valiosas en procesos industriales. Sin embargo, puede haber inconvenientes en el uso de los catalizadores. Por ejemplo, los compuestos de estaño se usan ampliamente en productos industriales tales como recubrimientos, como catalizadores para reacciones de isocianato/hidroxilo. Desafortunadamente, frecuentemente los niveles de catalizador requeridos para proporcionar velocidades de curado aceptablemente rápidas y las propiedades del producto final típicamente dan como resultado una ventana de tiempo de aplicación corta después de mezclar los componentes. Los documentos EP2772496 y US2012/220717 se relacionan con catalizadores de estaño latentes que tienen un ligando que contiene nitrógeno.

30 Es necesario trabajar de manera oportuna para que los componentes mezclados mantengan una viscosidad lo suficientemente baja como para pulverizar. El lapso de tiempo durante el cual, el recubrimiento está listo para aplicarse a un sustrato y aún con una viscosidad lo suficientemente inferior como para aplicarse, es comúnmente referida como "vida útil".

35 En el paradigma normal de las composiciones catalizadas, la vida útil y la velocidad de curado son típicamente opuestas entre sí, de manera que la cura más rápida se ve facilitada por una mayor concentración de catalizador pero a expensas de una vida útil más corta y viceversa. Se puede lograr una vida útil más larga con una concentración de catalizador más baja, pero también conducirá a tiempos de cura más largos. Típicamente, la vida útil se debe equilibrar con la velocidad de curado del recubrimiento aplicado. Por ejemplo, en un sistema de recubrimiento de multicomponentes que usa un catalizador, la vida útil y la velocidad de curado son controladas principalmente por la cantidad de catalizador presente. En consecuencia, si se requiere una velocidad de curado rápida, puede usarse más catalizador, pero eso también provocará una vida útil más corta. Por el contrario, si se necesita una vida útil más larga, puede usarse menos catalizador, pero la velocidad de curado también se retrasaría.

45 También es importante que la composición de recubrimiento aplicada se seque y endurezca rápidamente para que se minimice la acumulación de suciedad y no se ocupe un área superficial valiosa con el sustrato recubierto, tal como un automóvil, mientras se seca. El período de tiempo entre el momento en que se aplica un recubrimiento a un sustrato y cuando el recubrimiento se ha secado o curado lo suficiente como para que el polvo que cae sobre el sustrato recubierto no se adhiera al sustrato recubierto se denomina "tiempo libre de polvo" y es un indicador de la velocidad de curado. Una forma de acelerar el secado y el curado de la composición es añadir catalizador adicional, pero esto acorta el tiempo disponible para la pulverización ya que los niveles más altos de catalizador también provocan que la viscosidad de la composición aumente más rápidamente a medida que aumentan las velocidades de reacción.

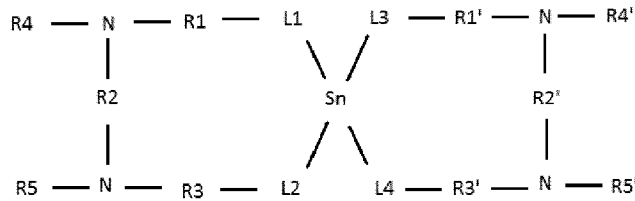
50 Sería conveniente catalizar reacciones químicas mediante el uso de catalizadores que superen estos inconvenientes de la técnica anterior alargando la vida útil de la composición o acelerando la velocidad de reacción después de la aplicación sin afectar negativamente la vida útil.

Resumen de la invención

60 Los inventores han descubierto inesperadamente que los inconvenientes de la técnica anterior pueden superarse con nuevos compuestos que contienen estaño de la fórmula I como se especifica en la reivindicación independiente 1:

I:

65



En donde

cada uno de L1, L2, L3 y L4 se selecciona independientemente de -O- y -S-;
 cada uno de R1, R3, R1' y R3' representa independientemente un grupo divalente alifático, cicloalifático, aromático o aralifático que tiene hasta 20 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;

R2 y R2' representan un grupo alifático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono; y cada uno de R4, R5, R4' y R5' representa independientemente hidrógeno o un residuo monovalente derivado de la reacción de un grupo N-H respectivo con un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o derivado del mismo, o un epóxido.

Adicionalmente, la presente invención se refiere generalmente al uso de un compuesto de acuerdo con la presente invención como se describió anteriormente y en más detalle a continuación como un catalizador para una reacción de poliadición o policondensación. Por lo tanto, también se proporciona de acuerdo con la presente invención una composición curable que comprende:

- (A) un primer compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
- (B) un segundo compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (A); y
- (C) un componente catalizador que comprende al menos un compuesto de acuerdo con la presente invención como se describió anteriormente y en más detalle a continuación.

Tales composiciones pueden usarse típicamente como una composición formadora de película curable.

La presente invención proporciona además un método para controlar la velocidad de curado de una composición curable que comprende añadir a la composición curable la composición catalítica descrita anteriormente y en más detalle a continuación. La composición curable comprende:

- (A) un primer compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos; y
- (B) un segundo compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (A).

Descripción detallada de la invención

Además de en los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y etcétera usados en la descripción y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. En consecuencia, y a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se busca obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas habituales de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, inherentemente contiene ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayos.

Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente descripción pretende incluir todos los sub-intervalos incorporados en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre e incluyendo el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, tener un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

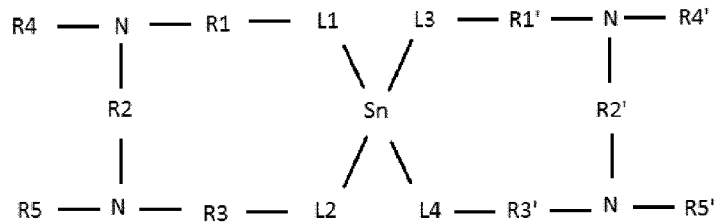
Plural abarca singular y viceversa; por ejemplo, las formas singulares "un", "una" y "el/ella" incluyen referentes plurales a menos que se limiten expresamente e inequívocamente a un referente. Por ejemplo, cuando la invención se ha descrito en términos de "un" compuesto de estaño(IV) o "un" aducto, puede usarse una pluralidad, que incluye una

mezcla de tales compuestos.

La presente invención proporciona catalizadores que mitigan o superan las deficiencias mencionadas anteriormente de la técnica anterior, en particular para proporcionar compuestos catalíticamente activos que permiten un curado efectivo en condiciones controlables cuando se usan en una composición de recubrimiento curable mientras que al mismo tiempo exhiben una vida útil suficientemente larga.

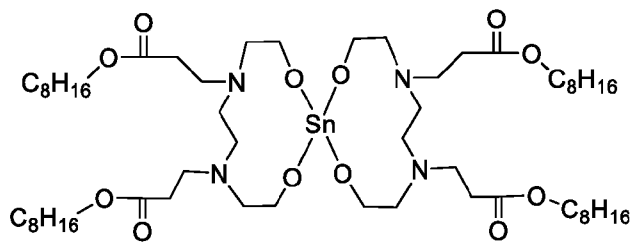
Se descubrió que los compuestos catalíticos termolatentes que contienen estaño de la presente invención exhibían un comportamiento catalítico termolatente. La vida útil y la velocidad de curado pueden optimizarse en una composición curada térmicamente que supera el dilema convencional de la vida útil/velocidad de curado. En consecuencia, puede lograrse una vida útil adecuadamente larga mientras se tiene un curado eficiente cuando se cura a temperaturas moderadas de, por ejemplo, 60-80 °C o a temperaturas más altas.

Los compuestos catalíticos de la presente invención son compuestos de la fórmula I:



En la fórmula I, cada uno de L1, L2, L3 y L4 se selecciona independientemente de -O- y -S-. L1, L2, L3 y L4 frecuentemente comprenden -O-. cada uno de R1, R3, R1' y R3' representa independientemente un grupo divalente saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o aromático o aralifático que tiene hasta 20 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno. R2 y R2' representan un grupo alifático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono. R1, R2, R3, R1', R2' y R3' frecuentemente comprenden un grupo etilo (-CH₂-CH₂-) divalente. cada uno de R4, R5, R4' y R5' representan independientemente hidrógeno o un residuo monovalente derivado de la reacción de un grupo N-H respectivo con uno o más de los siguientes: un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o un derivado del mismo y un epóxido. Por ejemplo, diferentes grupos N-H pueden reaccionar con dos o más isocianatos diferentes, o con un isocianato y una lactona, o con otra combinación de los compuestos enumerados anteriormente. R4, R5, R4' y R5' frecuentemente comprenden un residuo monovalente derivado de la reacción de un grupo N-H respectivo con un éster alquílico de ácido acrílico.

En un ejemplo particular, un compuesto de la presente invención puede tener la siguiente estructura:



Un grupo hidrógeno activo se define como un grupo funcional que tiene un átomo de hidrógeno reactivo. Los ejemplos incluyen -OH, -NH, -COOH, -SH y similares como se conocen en la técnica. El compuesto de la fórmula I comprende un producto de reacción de:

- (i) un compuesto de estaño(IV); y
- (ii) un aducto de:
 - (a) un compuesto que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales; y
 - (b) un reactivo que comprende un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o un derivado del mismo, y/o un epóxido.

Los compuestos de estaño(IV) adecuados (i) incluyen compuestos de estaño(IV) inorgánicos tal como haluros de estaño(IV) o alcóxidos de estaño(IV). Por ejemplo, el cloruro de estaño(IV), el isopropóxido de estaño(IV) y/o el tercbutóxido de estaño(IV) pueden usarse como compuesto de estaño(IV) para preparar un compuesto de la fórmula

I. Debe señalarse que la frase "y/o" cuando se usa en una lista pretende abarcar modalidades alternativas que incluyen cada componente individual en la lista, así como también cualquier combinación de componentes. Por ejemplo, la lista "A, B y/o C" pretende abarcar siete modalidades separadas que incluyen A, o B, o C, o A + B, o A + C, o B + C, o A + B + C.

5 El compuesto (a) que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales, usados para preparar el aducto (ii), puede incluir cualquiera que produciría -O- o -S- como los grupos de enlace L1, L2, L3 y L4 en la Fórmula I anterior. Un derivado de alquilendiamina N, N'-sustituido se usa como el compuesto (a) en la preparación del aducto (ii). Los sustituyentes son típicamente un grupo monovalente que
10 comprende de 1 a 12 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional que contiene hidrógeno activo tal como un grupo hidroxilo o un grupo tiol. El derivado de alquilendiamina N, N'-sustituido típicamente se obtiene de una alquilendiamina que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, usualmente de 2 a 6 átomos de carbono, tal como etilendiamina, propilendiamina o hexametilendiamina. Frecuentemente, se usa N, N'-bis(hidroxietyl) etilendiamina como el compuesto (a). El reactivo (b) puede comprender un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o un derivado del mismo, y/o un epóxido.

Los isocianatos adecuados incluyen mono y diisocianatos. Los diisocianatos ilustrativos particulares para su uso como el reactivo (b) incluyen isocianato de fenilo, diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isofozona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Los compuestos insaturados con etileno adecuados no limitantes que pueden usarse como reactivo (b) incluyen ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como ésteres de alquilo alifáticos que contienen de 1 a 30, y frecuentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil hexilo. Otros compuestos insaturados con etileno adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. Los ejemplos no limitantes de lactonas que pueden usarse como reactivo (b) incluyen beta-, gamma-, delta- y epsilon-lactonas que comprenden anillos de 3 a 8 miembros, por ejemplo epsilon-caprolactona. También son adecuadas las tiolactonas análogas que incluyen compuestos insaturados tales como tiofenona, lactamas y tiolactamas. También pueden usarse dilactonas como lactida y glicólido. Los ácidos y derivados carboxílicos útiles tales como los cloruros de ácido incluyen cloruro de benzoilo y cloruro de acetilo. Los ejemplos de epóxidos que pueden usarse incluyen éster de glicidilo Cardura E10P disponible de Momentive Specialty Chemicals, Inc. y óxido de ciclohexeno. También son adecuados los compuestos que tienen dos grupos diferentes, tales como (met)acrilato de isocianatoetil, isocianato de alilo; isocianato de vinilo, ácido (met)acrílico y cloruro de (met)acrilolo. Frecuentemente, el reactivo (b) comprende un (met)acrilato de alquilo, tal como en particular acrilato de 2-etilhexilo y/o acrilato de butilo, y/o una lactona tal como la epsilon-caprolactona.

Los compuestos que contienen estaño de la fórmula I descritos anteriormente pueden usarse como un catalizador en composiciones curables de acuerdo con la presente invención. Las composiciones curables de la presente invención pueden ser pulverizables, maleables, extrudibles o moldeables. Pueden usarse, por ejemplo, como adhesivos, selladores o composiciones formadoras de película. Los términos "formador de película" y "recubrimiento" con respecto a las composiciones se usan indistintamente. Tales composiciones pueden estar en forma de partículas sólidas tal como una composición de recubrimiento en polvo, a base de solvente o a base de agua. Las composiciones curables típicamente comprenden una combinación de componentes reactivos y un componente catalizador que comprende uno o más compuestos que contienen estaño de la fórmula I como se describió anteriormente. Los componentes reactivos comprenden (A) un primer compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos; y (B) un segundo compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (A).

La naturaleza única de las composiciones curables de la presente invención puede permitir que se proporcionen y almacenen como composiciones de un solo empaque antes de su uso porque se puede evitar hasta que se desee que parte o la totalidad del catalizador inicie una reacción, ya que es termolátente. El término "catalizador termolátente" se refiere a un compuesto que es de baja actividad catalítica o que es relativamente inactivo a temperatura ambiente, y que se vuelve más activo catalíticamente, tal como por disociación, descoordinación, abertura de anillo, ionización o tautomerización al calentar para efectuar la catálisis de una reacción química. La temperatura ambiente generalmente varía de 60 a 90 °F (15,6 a 32,2 °C), tal como una temperatura ambiente típica, 72 °F (22 °C). Se entenderá que una composición de un empaque se refiere a una composición en donde todos los componentes se mantienen en el mismo recipiente después de la fabricación, durante el almacenamiento, etc. Una composición típica de un empaque se puede fundir o aplicar a un sustrato según se desee y curar por cualquier medio convencional, tal como calentamiento, aire forzado, curado por radiación y similares. Para algunas composiciones, tales como las composiciones para recubrimientos de curado ambiental, no es práctico almacenarlas como un empaque, sino que más bien deben almacenarse como composiciones de múltiples empaques para evitar que los componentes se curen antes de su uso. El término "composiciones de empaques múltiples" significa composiciones en las que varios componentes se mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación. Las presentes composiciones curables de acuerdo con la presente invención también pueden ser composiciones de empaques múltiples, tal como una

composición de dos empaques.

Por lo tanto, los componentes (A) y (B) pueden proporcionarse como un empaque (1K) o un empaque múltiple, tal como un sistema de dos empaques (2K). Los componentes reactivos frecuentemente se proporcionan en empaques separados y se mezclan juntos inmediatamente antes de la reacción. Cuando la mezcla de reacción es un sistema de empaque múltiple, el componente catalizador puede estar presente en uno o en ambos componentes separados (A) y (B) y/o como un empaque de componentes separados adicional.

Los primeros compuestos reactivos (A) adecuados para su uso en las composiciones curables de la presente invención incluyen poliisocianatos, incluidos isocianatos bloqueados, poliepóxidos, poliácidos, polioles, organosiloxanos y mezclas de cualquiera de los anteriores, siempre que no reaccionen entre sí, e incluyen los conocidos en la técnica para cualquiera de estos materiales.

Como se usa en la presente descripción, el término "poliisocianato" pretende incluir poliisocianatos bloqueados (o tapados) así como también poliisocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser alifático, aromático o una mezcla de éstos. También son adecuados uretdionas, alofanatos, biurets e isocianuratos con funcionalidad isocianato. Frecuentemente se usan diisocianatos y triisocianatos tales como isocianuratos de diisocianatos. También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos.

El poliisocianato se puede preparar a partir de una variedad de materiales que contienen isocianato. Otros ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen trimeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, también se pueden usar prepolímeros de poliisocianato bloqueado de varios polioles tales como polioles de poliéster.

Los grupos isocianato pueden tener la cadena terminada o no, como se desee. Si el poliisocianato se va a bloquear o terminar, cualquier monoalcohol alquílico alifático, cicloalifático o aromático o compuesto fenólico adecuado conocido para los expertos en la técnica se puede usar como un agente de terminación para el poliisocianato. Los ejemplos de agentes bloqueantes adecuados incluyen aquellos materiales que se desbloquearían a temperaturas elevadas tales como alcoholes alifáticos inferiores que incluyen metanol, etanol, y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes alquil aromáticos tal como fenil carbinol y metilfenil carbinol; y compuestos fenólicos como el propio fenol y fenoles sustituidos en donde los sustituyentes no afectan las operaciones de recubrimiento, como el cresol y el nitrofenol. También se pueden usar éteres de glicol como agentes de terminación. Los éteres de glicol adecuados incluyen éter butilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. Otros agentes de terminación adecuados incluyen oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima, y ciclohexanona oxima, lactamas como épsilon-caprolactama, pirazoles como dimetil pirazol y aminas como dibutil amina.

Los poliepóxidos son igualmente adecuados para su uso como el primer compuesto reactivo (A) y son reactivos, por ejemplo, con compuestos que tienen grupos de ácido carboxílico y/o grupos amino. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen poliepóxidos de bajo peso molecular tales como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo). Los poliepóxidos de mayor peso molecular, incluidos los poliglicidil éteres de fenoles y alcoholes polihídricos descritos más abajo, también son adecuados como agentes de reticulación.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados para su uso como el primer compuesto reactivo (A) incluyen ácido adípico, succínico, sebácico, azelaico y dodecanodioico. Otros poliácidos adecuados incluyen polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos preparados a partir de un monómero insaturado con etileno que contiene al menos un grupo de ácido carboxílico y al menos un monómero insaturado con etileno que está libre de grupos de ácido carboxílico. Tales polímeros acrílicos con funcionalidad ácido pueden tener un índice de acidez que varía de 30 a 150. También pueden usarse poliésteres que contienen grupos funcionales ácidos. Pueden usarse los poliésteres de bajo peso molecular y ésteres de medio ácido que se basan en la condensación de polioles alifáticos con ácidos o anhídridos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos. Los ejemplos de polioles alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, pentaeritritol y similares. Los ácidos y anhídridos policarboxílicos pueden incluir, entre otros, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico, el anhídrido ftálico, el ácido tetrahidroftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido hexahidroftálico, el anhídrido metilhexahidroftálico, el anhídrido cloréndico y similares. También pueden usarse mezclas de ácidos y/o anhídridos. Los poliácidos descritos anteriormente se describen en más detalle en la patente de Estados Unidos núm. 4,681,811, en la columna 6, línea 45 hasta la columna 9, línea 54.

Otros poliácidos y polioles adecuados útiles como el primer compuesto reactivo (A) incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica, tal como polímeros acrílicos con funcionalidad ácido y/o hidroxilo, y los descritos más abajo para la fabricación de poliésteres.

Los organosiloxanos adecuados que pueden usarse como primer compuesto reactivo (A) incluyen organosiloxanos que tienen la fórmula $R_7\text{-Si-(OR}_8\text{)}_{4-n}$, en donde $n=0-3$, R_7 comprende un grupo arilo, alquilo o cicloalquilo que contiene hasta 6 átomos de carbono, y R_8 comprende un grupo alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o hidroxialcoxialquilo que contiene hasta 6 átomos de carbono. También pueden usarse los organosiloxanos poliméricos.

La cantidad del primer compuesto reactivo (A) en la composición curable generalmente varía de 5 a 90 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina en la composición curable, tal como al menos 10 por ciento en peso, o al menos 15 por ciento en peso, y hasta 70 o hasta 50 por ciento en peso, o hasta 25 por ciento en peso.

El segundo compuesto reactivo (B) comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos del componente (A). El segundo compuesto reactivo (B) puede comprender, por ejemplo, un polímero acrílico, un polímero de poliéter, poliuretano, una poliamida y/o un polímero de poliéster. Como se usa en la presente descripción, el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a "dos o más". El polímero puede tener grupos funcionales reactivos seleccionados de al menos uno de los grupos hidroxilo, grupos silanol, alcoxisilano, grupos de ácido carboxílico, grupos tiol, grupos amino, grupos epóxido, grupos carbamato, grupos amida y grupos urea. Pueden usarse las mezclas de cualquiera de los anteriores siempre que no reaccionen entre sí e incluyan aquellos conocidos en la técnica para cualquiera de estos materiales. Los grupos funcionales en el segundo compuesto reactivo (B) se seleccionan para que sean reactivos con los del primer compuesto reactivo (A).

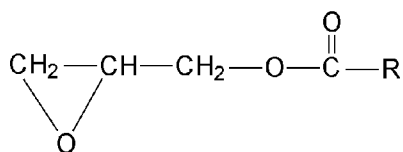
Los polímeros acrílicos adecuados que pueden usarse como el segundo compuesto reactivo (B) incluyen (co)polímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente copolimerizados junto con uno o más de otros monómeros insaturados con etileno polimerizables. Los ésteres de alquilo útiles del ácido acrílico o del ácido metacrílico incluyen ésteres de alquilo alifáticos que contienen desde 1 hasta 30, y frecuentemente de 4 hasta 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil hexilo. Otros monómeros insaturados con etileno copolimerizables adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos aromáticos de vinilo tal como estireno y vinil tolueno; nitrilos como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo como acetato de vinilo.

El (co)polímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que frecuentemente se incorporan al polímero al incluir uno o más monómeros con funcionalidad hidroxilo en los reactivos usados para producir el copolímero. Los monómeros con funcionalidad hidroxilo útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que típicamente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos con funcionalidad hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos correspondientes, así como también los monómeros con funcionalidad beta-hidroxi éster descritos a continuación. El polímero acrílico también puede prepararse con N-(alcoximetil) acrilamidas y N-(alcoximetil) metacrilamidas.

Los monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster se pueden preparar a partir de monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros con funcionalidad ácida etilénicamente insaturados, y compuestos epóxicos que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero con funcionalidad ácida etilénicamente insaturado.

Los monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados útiles que se usan para preparar los monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster se incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alílico de glicidilo, éter de metalilglicidilo, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos con funcionalidad hidroxilo tales como ésteres de glicidol, y glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como el ácido maleico. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácidos monocarboxílicos saturados tales como el ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos aromáticos insaturados.

Los monómeros con funcionalidad ácido, etilénicamente insaturados y útiles, que se usan para preparar los monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster incluyen los ácidos monocarboxílicos tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico; los ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido itacónico, el ácido maleico y el ácido fumárico; y los monoésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como el maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácida y el compuesto epoxi se hacen reaccionar típicamente en una relación equivalente de 1:1. El compuesto epoxi no contiene la insaturación etilénica que participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido funcional insaturado. Los compuestos epoxídicos útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y ésteres o éteres de glicidilo, que contienen generalmente de 8 a 30 átomos de carbono, tales como éter de butil glicidilo, éter de octil glicidilo, éter de fenil glicidilo y éter para-(butilo terciario) fenil glicidilo. Los ésteres de glicidilo particulares incluyen aquellos de estructura:



5 donde R es un radical hidrocarbonado que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Típicamente, R es un grupo hidrocarbonado ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres de glicidilo adecuados de ácidos carboxílicos incluyen ÁCIDO VERSÁTICO 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible comercialmente por Shell Chemical Co.

15 Los grupos funcionales carbamato pueden incluirse en el polímero acrílico mediante la copolimerización de los monómeros acrílicos con un monómero vinílico con funcionalidad carbamato, tal como un éster alquílico de ácido metacrílico con funcionalidad carbamato, o mediante la reacción de un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular, tal como puede derivarse de un alcohol o éter de glicol, mediante una reacción de transcarbamoilación. Alternativamente, la funcionalidad carbamato se puede introducir en el polímero acrílico al hacer reaccionar un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con un material funcional carbamato de bajo peso molecular, tal como se puede derivar de un alcohol o glicol éter, mediante una reacción de transcarbamoilación. En esta reacción, se hace reaccionar un material funcional carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o éter de glicol con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, dando lugar a un polímero acrílico con grupo funcional carbamato y el alcohol o éter de glicol original. El material funcional carbamato de bajo peso molecular que se deriva de un alcohol o éter de glicol se puede preparar al hacer reaccionar el alcohol o el éter de glicol con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Los éteres de glicol adecuados incluyen el éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. Los que más usan son el éter metílico de propilenglicol y el metanol. También se pueden usar otros monómeros funcionales carbamato como los conocidos para los expertos en la técnica.

30 La funcionalidad amida puede introducirse en el polímero acrílico mediante el uso de monómeros funcionales adecuados en la preparación del polímero, o por conversión de otros grupos funcionales en grupos amido mediante el uso de técnicas conocidas para los expertos en la técnica. Igualmente, pueden incorporarse otros grupos funcionales según se desee mediante el uso de monómeros con grupos funcionales adecuados si están disponibles o reacciones de conversión según sea necesario.

35 Los polímeros acrílicos útiles como segundo compuesto reactivo (B) en las composiciones curables de acuerdo con la presente invención pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en emulsión acuosa y usarse directamente en la preparación de composiciones de recubrimiento acuosas, o puede prepararse mediante técnicas de polimerización en solución orgánica para composiciones a base de solvente. Cuando se prepara mediante polimerización en solución orgánica con grupos capaces de formar sales tales como grupos ácidos o amina, tras la neutralización de estos grupos con una base o ácido, los polímeros pueden dispersarse en medio acuoso. Generalmente, se puede usar cualquier método de producción de tales polímeros que sea conocido para los expertos en la técnica que use cantidades reconocidas en la técnica de monómeros.

45 Además de los polímeros acrílicos, el segundo compuesto reactivo (B) en la composición curable puede ser, por ejemplo, una resina alquídica o un poliéster. Tales polímeros pueden prepararse de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existen o ésteres de alquilo inferiores de los ácidos tales como los ésteres metílicos. Cuando se desee producir resinas alquídicas secadas al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluir, por ejemplo, los derivados del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de pino, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

60 Igualmente, las poliamidas se pueden preparar mediante el uso de poliácidos y poliaminas. Los poliácidos adecuados incluyen los enumerados anteriormente y las poliaminas pueden seleccionarse de al menos una de etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentano diamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexano diamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dialquil4,4'-diamino-diciclohexil metanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexil metano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenil metano.

Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse en el poliéster o la poliamida formando primero un carbamato de hidroxialquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y los polioles/poliaminas usados en la formación del poliéster o la poliamida. El hidroxialquilcarbamato se condensa con la funcionalidad ácida sobre el polímero, dando lugar a la funcionalidad de carbamato terminal. Los grupos funcionales carbamato también pueden incorporarse al poliéster al reaccionar grupos hidroxilo terminales en el poliéster con un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular mediante un proceso de transcarbamoilación similar al descrito anteriormente en relación con la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos, o al reaccionar ácido isocianico con un poliéster con funcionalidad hidroxilo.

Otros grupos funcionales tales como amina, amida, tiol, urea, silanol, silano u otros enumerados anteriormente pueden incorporarse a la poliamida, poliéster o resina alquídica, según se desee, mediante el uso de reactivos adecuadamente funcionales, si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Aquellos con experiencia en la materia conocen tales técnicas.

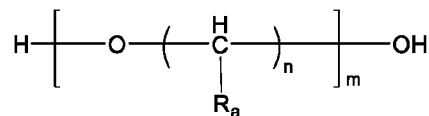
Los poliuretanos también pueden usarse como el segundo compuesto reactivo (B) en la composición curable. Entre los poliuretanos que pueden usarse están los polioles poliméricos que generalmente se preparan al hacer reaccionar los polioles de poliéster o los polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de manera que la relación equivalente OH/NCO sea mayor que 1:1, de modo que en el producto estén presentes grupos hidroxilo libres. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poliuretano polioliol puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Los diisocianatos se usan típicamente, aunque pueden usarse poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con diisocianatos. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son los diisocianatos alifáticos de cadena lineal tal como el diisocianato de 1,6-hexametileno. También pueden emplearse diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son triisocianato de 1,2,4-benceno, isocianato de polimetileno polifenilo, y trímeros de isocianato basados en diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona. Al igual que con los poliésteres, los poliuretanos pueden prepararse con grupos de ácido carboxílico sin reaccionar, que tras la neutralización con bases tales como aminas permite la dispersión en medio acuoso.

Los grupos funcionales carbamato terminales y/o colgantes pueden incorporarse en el poliuretano al reaccionar un poliisocianato con un polioliol polimérico que contiene los grupos carbamato terminales/colgantes. Alternativamente, los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse en el poliuretano al reaccionar un poliisocianato con un polioliol y un hidroxialquil carbamato o ácido isocianico como reactivos separados. Los grupos funcionales carbamato también pueden incorporarse al poliuretano al reaccionar un poliuretano con funcionalidad hidroxilo con un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular mediante el proceso de transcarbamoilación similar al descrito anteriormente en relación con la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Adicionalmente, un poliuretano con funcionalidad isocianato se puede hacer reaccionar con un hidroxialquil carbamato para producir un poliuretano con funcionalidad carbamato.

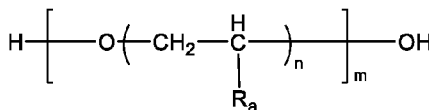
Otros grupos funcionales tales como amida, tiol, urea u otros enumerados anteriormente pueden incorporarse en el poliuretano según se desee mediante el uso de reactivos funcionales adecuadamente si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Aquellos con experiencia en la materia conocen tales técnicas.

Los ejemplos no limitantes de poliéter polioles útiles como el segundo compuesto reactivo (B) en las composiciones curables de acuerdo con la presente invención son éter polioles de polialquileno que incluyen los que tienen la siguiente fórmula estructural:

(i)



o (ii):



donde el sustituyente R_a comprende hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono que incluyen sustituyentes mixtos, y n es típicamente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen, por ejemplo, poli(oxitetrametileno)glicoles, poli(oxitetraetileno)glicoles, poli(oxi-1,2-propileno)glicoles y poli(oxi-1,2-butileno)glicoles.

También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano,

5 pentaeritritol y similares. Los polioles de funcionalidad superior que pueden utilizarse como se indica pueden prepararse, por ejemplo, mediante oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente utilizado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de propileno y/o óxido de etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos comercializados bajo los nombres de TERATHANE y TERACOL, disponibles de Invista, y POLYMEG, disponible en Lyondell Chemical Co.

10 Los grupos funcionales carbamato colgantes pueden incorporarse en los poliéteres mediante una reacción de transcaramoilación. Otros grupos funcionales tales como ácido, amina, epóxido, amida, tiol y urea pueden incorporarse al poliéter según se desee mediante el uso de reactivos adecuadamente funcionales si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados.

El segundo compuesto reactivo (B) también puede comprender una hidroxialquilurea y/o una hidroxialquilamida.

15 La cantidad del segundo compuesto reactivo (B) en la composición curable generalmente varía de 10 a 95 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición curable, tal como al menos 10 por ciento en peso, o al menos 15 por ciento en peso, y hasta 75 por ciento en peso, o hasta 50 por ciento en peso o hasta 35 por ciento en peso.

20 En un ejemplo particular de la presente invención, la composición curable comprende:

- (A) un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato reactivos;
- (B) un compuesto formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales isocianato reactivos en (A); y
- 25 (C) un componente catalizador que comprende al menos un compuesto que contiene estaño de acuerdo con la fórmula I como se describió anteriormente. Esta composición curable es particularmente adecuada como una composición formadora de película.

30 En ciertos aspectos de la presente invención, el agente de curado (A) puede comprender un poliisocianato tal como uno o más de cualquiera de los diisocianatos y triisocianatos o poliisocianatos superiores descritos anteriormente. El compuesto formador de película (B) puede comprender cualquiera de los compuestos descritos anteriormente con respecto al segundo compuesto reactivo, frecuentemente un poliol, tal como un poliol acrílico, un poliéter poliol, un poliuretano poliol y/o un poliol de poliéster como se describió anteriormente.

35 En las composiciones curables de la presente invención, la adición del catalizador a la mezcla de reacción puede hacer que la reacción de curado se desarrolle a una temperatura inferior a la que se requeriría sin el uso del catalizador. Además, la reacción puede ocurrir más rápido a una temperatura dada de lo que de cualquier otra manera se observaría entre los reactivos particulares, pero particularmente a temperatura elevada. Además, la actividad del catalizador termolatente de la presente invención se minimiza a temperatura ambiente, lo que da más control al operador sobre cuándo ocurre la reacción. La actividad catalítica del catalizador termolatente se mejora a temperaturas elevadas, tal como más de 40 °C, en dependencia de las químicas implicadas. Una ventaja particular del catalizador y las composiciones de la presente invención es que para inhibir el curado prematuro no deseado durante el almacenamiento de las composiciones preformuladas (1K), el catalizador termolatente de la presente invención permite una buena estabilidad durante el almacenamiento en composiciones curables a temperatura ambiente pero también una rápida conversión en el catalizador activo cuando las composiciones se calientan. En el caso de formulaciones de componentes múltiples, puede lograrse una vida útil prolongada con el catalizador termolatente, que no sería posible con un catalizador tradicional tal como el dilaurato de dibutilestaño, mientras se mantiene el curado efectivo del aumento de la actividad catalítica a temperaturas elevadas.

50 El componente catalizador se usa en una cantidad suficiente para permitir o acelerar la reacción de cualquier grupo funcional reactivo en el primer compuesto reactivo o agente de curado (A) con grupos funcionales reactivos en el segundo compuesto reactivo o compuesto formador de película (B). El componente catalizador puede usarse en las composiciones curables de la presente invención en cantidades de 5 a 5000, tales como al menos 20 o al menos 50 y hasta 4000 o hasta 3000, partes por millón de metal en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición curable. Tales cantidades también son adecuadas cuando la composición curable es una composición formadora de películas.

60 La vida útil se define en la presente descripción como el lapso de tiempo durante el cual un recubrimiento está listo para aplicar (por ejemplo, porque todos los componentes se han combinado) y aún tiene una viscosidad lo suficientemente baja como para aplicarse y las propiedades finales deseadas o esperadas del recubrimiento aún están por alcanzarse. Para otras composiciones curables, la vida útil es el lapso de tiempo durante el cual una composición curable está lista para ser moldeada, fundida o extruida (por ejemplo, porque todos los componentes se han combinado) y todavía de una viscosidad lo suficientemente baja para ser moldeada, fundida, o extruida. Cuantitativamente, la vida útil se informa como el tiempo que tarda la viscosidad de una composición curable en duplicar la viscosidad inicial.

Si se desea, la composición curable puede comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica, tales como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina obstruida, absorbentes y estabilizadores de luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, pigmentos, rellenos, codisolventes orgánicos, catalizadores, incluidos ácidos fosfónicos, colorantes, partículas resistentes a la abrasión y otros auxiliares habituales. Tales materiales son bien conocidos en la técnica de los recubrimientos.

Como se usa en la presente descripción, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse a la composición en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en las composiciones de la presente invención.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como los que se usan en la industria de pinturas y/o enumerados en la Asociación de fabricantes de colores secos (Dry Color Manufacturers Association, DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse a las composiciones mediante trituración o mezcla simple. Los colorantes pueden incorporarse por trituración en la composición mediante el uso de un vehículo para triturar, tal como un vehículo para triturar acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (laca), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrolpirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de humo, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos y/o rellenos conductores y mezclas de estos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" se pueden usar indistintamente.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, los que son a base de solventes y/o acuosos tales como tintes ácidos, tintes azoicos, tintes básicos, tintes directos, tintes dispersos, tintes reactivos, tintes solventes, tintes de azufre, tintes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena y triaril metano.

Las tintas de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles con agua, como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente de la división Accurate Dispersions de Eastman Chemicals, Inc.

Como indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorantes que producen un color visible deseado y/u opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partículas de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden ser producidas mediante la molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y los métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos número 6,875,800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro de la composición, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en la presente descripción, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para fabricarlas se identifican en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de Estados Unidos con número de serie 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 11/337,062, presentada el 20 de enero de 2006.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tal como la opacidad o la textura. Por ejemplo, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de modo que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se ve en diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de Estados Unidos número 6,894,086. Las composiciones adicionales de efecto de color pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética recubierta, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento líquido cristalino transparente, un recubrimiento líquido cristalino y/o cualquier composición en donde la interferencia se produce debido a una diferencia de índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

Una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede usarse en las composiciones de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. La composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocromáticos.

La composición fotosensible y/o la composición fotocromática se pueden asociar con y/o al menos que se unan parcialmente a, tal como por enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En cambio para algunas composiciones en las que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable tienen una migración mínima fuera de la composición. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para fabricarlas se identifican en la solicitud de Estados Unidos con número de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con un por ciento en peso basado en el peso total de las composiciones.

Una "partícula resistente a la abrasión" es aquella que, cuando se usa en un recubrimiento, impartirá cierto nivel de resistencia a la abrasión del recubrimiento en comparación con el mismo recubrimiento que carece de partículas. Las partículas resistentes a la abrasión adecuadas incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Los ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante y partículas formadas a partir de materiales de carburo; los ejemplos de partículas de carburo incluyen, pero no se limitan a, carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Los ejemplos de partículas inorgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sílice; alúmina; silicato de alúmina; alúmina de sílice; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros que incluyen nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos que incluyen dióxido de titanio y óxido de zinc; cuarzo; nefelina sienita; circón tal como en forma de óxido de circonio; buddeluyita; y eudialita. Se pueden usar partículas de cualquier tamaño, así como mezclas de diferentes partículas y/o partículas de diferentes tamaños. Por ejemplo, las partículas pueden ser micropartículas, con un tamaño promedio de partícula de 0,1 a 50, 0,1 a 20, 1 a 12, 1 a 10, o 3 a 6 micras, o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos rangos. Las partículas pueden ser nanopartículas, con un tamaño promedio de partícula de menos de 0,1 micras, como 0,8 a 500, 10 a 100, o 100 a 500 nanómetros, o cualquier combinación dentro de estos rangos.

La presente invención también proporciona un método para controlar la velocidad de curado de una composición curable. El método comprende añadir a una composición curable que comprende un primer compuesto reactivo o agente de curado (A) y un segundo compuesto reactivo o compuesto formador de película (B) como se describió anteriormente, un componente catalizador que comprende al menos un compuesto catalítico que contiene estaño de acuerdo con la presente invención como se describió anteriormente.

Cuando la composición curable se va a formar como un artículo de fabricación, después de añadir el componente catalizador a la composición curable, el método puede comprender además formar el artículo al fundir la composición curable en forma de una lámina y procesar posteriormente la lámina a una forma y manera deseadas, fundir la composición curable en un molde, pulverizar la composición curable en un molde, imprimir en 3-D o moldear la composición por inyección. Cuando la composición curable comprende una composición formadora de película, después de añadir el componente catalizador a la composición formadora de película curable, el método puede comprender además aplicar la composición formadora de película curable a un sustrato para formar un sustrato recubierto; y exponer el sustrato recubierto a condiciones durante un tiempo suficiente para curar al menos parcialmente la composición formadora de película curable. Cuando la composición curable se usa como sellador o adhesivo, después de añadir el componente catalizador a la composición curable, el método puede comprender además aplicar la composición curable a un sustrato tal como mediante la extrusión de la composición como una perla; y cuando sea apropiado, tal como después de unir a un sustrato separado como en el caso de un adhesivo, exponer la composición sobre el sustrato a condiciones durante un tiempo suficiente para curar al menos parcialmente la composición curable.

Los sustratos a los que se pueden aplicar las composiciones de la presente invención incluyen sustratos metálicos rígidos tales como metales ferrosos, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre y otros sustratos metálicos y de aleación. Los sustratos de metales ferrosos que se usan en la práctica de la presente invención pueden incluir hierro, acero y aleaciones de estos. Los ejemplos de los materiales de acero útiles no limitantes incluyen el acero laminado en frío, el acero galvanizado (recubierto de zinc), el acero electrogalvanizado, el acero inoxidable, el acero decapado, la aleación de zinc-hierro tal como GALVANNEAL, y sus combinaciones. También se pueden usar combinaciones o

compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. El sustrato puede comprender alternativamente un polímero o un material compuesto tal como una fibra de carbono y/o un compuesto de fibra de vidrio. Las partes de automóviles típicamente formadas de materiales termoplásticos y termoestables incluyen parachoques y el conjunto de componentes internos.

5 Los sustratos de acero (tales como el acero laminado en frío o cualquiera de los sustratos de acero enumerados anteriormente) recubiertos con un recubrimiento orgánico soldable, rico en zinc o rico en fosforo de hierro también son adecuados para su uso en la presente invención. Tales composiciones de recubrimiento soldables se describen en
10 las patentes de los Estados Unidos núms. 4,157,924 y 4,186,036. El acero laminado en frío también es adecuado cuando se trata previamente con una solución apropiada conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y sus combinaciones, como se analiza más abajo. Los ejemplos de aleaciones de aluminio incluyen aquellas aleaciones que se usan en la industria automotriz o aeroespacial, tales como las series de aluminio 2000, 6000, o 7000; las 2024, 7075, 6061 son ejemplos particulares. Las aleaciones pueden estar sin
15 recubrimiento o pueden contener una capa de recubrimiento en una o más superficies, la capa de recubrimiento que consiste de una aleación de aluminio diferente a la aleación base/mezcla de aleación debajo de la capa de recubrimiento.

El sustrato puede comprender, alternativamente, más de un metal o aleación metálica en el sentido de que el sustrato puede ser una combinación de dos o más sustratos metálicos ensamblados conjuntamente, tal como acero galvanizado por sumersión en caliente ensamblado con sustratos de aluminio. El sustrato puede comprender una parte de un vehículo. "Vehículo" se usa en la presente descripción en su sentido más amplio e incluye todo tipo de vehículos, tales como, pero no limitados a, aviones, helicópteros, automóviles, camiones, autobuses, furgonetas, carritos de golf, motocicletas, bicicletas, vagones de ferrocarril, tanques y similares. Se apreciará que la porción del
20 vehículo que está recubierta de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de la razón por la cual se está usando el recubrimiento.

La forma del sustrato metálico puede tener la forma de una lámina, placa, barra, varilla o cualquier forma que se desea, pero generalmente tiene la forma de una parte de automóvil, tal como un cuerpo, puerta, guardabarros, capó o parachoques. El grosor del sustrato puede variar según se desee.

La composición formadora de película curable se puede aplicar directamente al sustrato metálico cuando no hay recubrimiento intermedio entre el sustrato y la composición formadora de película curable. Esto significa que el sustrato puede estar desnudo, como se describe más abajo, o se puede tratar con una o más composiciones de pretratamiento como se describe más abajo, pero el sustrato no está recubierto con ninguna composición de recubrimiento, tal como una composición electrodepositable o una composición de imprimación antes de aplicación de la composición formadora de película curable de la presente invención.

Como indicó anteriormente, los sustratos que se usarán pueden ser sustratos metálicos desnudos. Por "desnudo" se entiende un sustrato metálico virgen que no se ha tratado con ninguna composición de pretratamiento, tal como baños de fosfatación convencionales, enjuagues de metales pesados, etc. Adicionalmente, los sustratos metálicos desnudos que se usan en la presente invención pueden ser un borde cortado de un sustrato que de cualquier otra manera se trata y/o recubre en el resto de su superficie. Alternativamente, los sustratos se pueden someter a una o más etapas de tratamiento conocidas en la técnica antes de la aplicación de la composición formadora de película curable.

El sustrato puede limpiarse opcionalmente mediante el uso de procedimientos y materiales de limpieza convencionales. Estos incluirían limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tal como los disponibles comercialmente y usados convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos incluyen Chemkleen 163 y Chemkleen 177, los cuales están comercializados por PPG Industries, Pretreatment and Specialty Products. Tales limpiadores generalmente son seguidos y/o precedidos por un enjuague con agua. La superficie metálica también puede enjuagarse con una solución ácida acuosa después o en su lugar limpiarse con el limpiador alcalino. Los ejemplos de soluciones de enjuague incluyen limpiadores ácidos suaves o fuertes tal como las soluciones diluidas de ácido nítrico comercialmente disponibles y las que se usan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales.

De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de una superficie de sustrato de aluminio limpia puede ser desoxidada, mecánica o químicamente. Como se usa en la presente descripción, el término "desoxidar" significa la eliminación de la capa de óxido que se encuentra en la superficie del sustrato con el fin de promover la deposición uniforme de la composición de pretratamiento (descrita más abajo), así como también para promover la adhesión del recubrimiento de la composición de pretratamiento para la superficie del sustrato. Los desoxidantes adecuados serán familiares para los expertos en la técnica. Un desoxidante mecánico típico puede generar una rugosidad uniforme a la superficie del sustrato, tal como mediante el uso de un estropajo o una almohadilla de limpieza. Los desoxidantes químicos típicos incluyen, por ejemplo, desoxidantes a base de ácido tales como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido fluorhídrico y bifluoruro de amonio, o desoxidantes Amchem 7/17 (disponibles comercialmente de Henkel Technologies, Madison Heights, MI), OAKITE DEOXIDIZER LNC (disponible comercialmente de Chemetall), TURCO DEOXIDIZER 6 (disponible comercialmente de Henkel) o sus combinaciones.

Frecuentemente, el desoxidante químico comprende un vehículo, frecuentemente un medio acuoso, de modo que el desoxidante puede estar en forma de una solución o dispersión en el vehículo, en cuyo caso cualquiera de las soluciones puede entrar en contacto con el sustrato por una variedad de técnicas conocidas, tal como la sumersión o inmersión, la pulverización, la pulverización intermitente, la sumersión seguida de pulverización, la pulverización seguida de sumersión, el cepillado o el recubrimiento con rodillo.

Opcionalmente, se puede pretratar un sustrato metálico con cualquier solución adecuada conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y sus combinaciones. Las soluciones de pretratamiento pueden estar esencialmente libres de metales pesados perjudiciales para el medio ambiente, tal como el cromo y el níquel. Las composiciones adecuadas de recubrimiento de conversión de fosfato pueden ser cualquiera de las conocidas en la técnica que estén libres de metales pesados. Los ejemplos incluyen fosfato de zinc, que se usa más frecuentemente, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto, fosfato de zinc-hierro, fosfato de zinc-manganeso, fosfato de zinc-calcio, y capas de otros tipos, que pueden contener uno o más cationes multivalentes. Las composiciones de fosfatación son conocidas por los expertos en la técnica y se describen en las patentes de Estados Unidos 4,941,930, 5,238,506 y 5,653,790.

Los metales de transición IIIB o IVB y los metales de tierras raras mencionados en la presente descripción son aquellos elementos incluidos en dichos grupos en la Tabla Periódica de los Elementos CAS como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63 Edición (1983).

Los compuestos de metales de transición típicos del grupo IIIB y IVB y los compuestos de metales de tierras raras son compuestos de zirconio, titanio, hafnio, itrio y cerio y mezclas de éstos. Los compuestos de circonio típicos se pueden seleccionar de ácido hexafluorocirconio, metales alcalinos y sales de amonio de estos, carbonato de amonio y zirconio, nitrato de zirconio, carboxilatos de zirconio e hidroxycarboxilatos de zirconio tales como ácido hidrofurozirconio, acetato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de amonio y zirconio, lactato de amonio y zirconio, citrato de amonio y zirconio y mezclas de estos. El ácido hexafluorocirconio se usa más frecuentemente. Un ejemplo de un compuesto de titanio es el ácido fluorotitanico y sus sales. Un ejemplo de un compuesto de hafnio es el nitrato de hafnio. Un ejemplo de un compuesto de itrio es el nitrato de itrio. Un ejemplo de un compuesto de cerio es el nitrato de cerio.

Las composiciones típicas a usar en la etapa de pretratamiento incluyen composiciones de pretratamiento de organofosfato y organofosfonato no conductoras tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 5,294,265 y 5,306,526. Tales pretratamientos de organofosfato u organofosfonato están disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc. bajo el nombre de NUPAL®.

En la industria aeroespacial, los tratamientos de superficie anodizados, así como también los recubrimientos/pretratamientos de conversión a base de cromo, frecuentemente se usan en sustratos de aleación de aluminio. Ejemplos de tratamientos de superficie anodizados serían el anodizado de ácido crómico, el anodizado de ácido fosfórico, el anodizado de ácido bórico-ácido sulfúrico, el anodizado de ácido tartárico, el anodizado de ácido sulfúrico. Los recubrimientos de conversión a base de cromo incluirían tipos de cromo hexavalente, tal como Bonderite® M-CR1200 de Henkel, y tipos de cromo trivalente, como Bonderite® M-CR T5900 de Henkel.

La composición formadora de película curable de la presente invención se puede aplicar al sustrato mediante el uso de técnicas convencionales que incluyen la sumersión o inmersión, la pulverización, la pulverización intermitente, la sumersión seguida de pulverización, la pulverización seguida de sumersión, el cepillado, o el recubrimiento con rodillo.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden usarse solas como una capa protectora o pueden servir como una capa de brillo directo, recubierta única o monocapa. Alternativamente, las composiciones de la presente invención pueden estar en combinación como imprimaciones, capas base y/o capas superiores. Así, la presente invención proporciona un sustrato recubierto que comprende un sustrato y una composición formadora de película aplicada a una superficie del sustrato, formando un recubrimiento; en donde la composición formadora de película comprende cualquiera de las composiciones formadoras de película curables descritas anteriormente. La presente invención también proporciona un recubrimiento compuesto de múltiples componentes que comprende una primera composición formadora de película aplicada a un sustrato para formar una capa base coloreada, y una segunda composición formadora de película transparente aplicada sobre la capa base para formar una capa superior transparente, en donde la composición formadora de película transparente comprende la composición formadora de película curable de la presente invención como se describió anteriormente. El término "transparente", como se usa, por ejemplo, en relación con un sustrato, película, material y/o recubrimiento, significa que el sustrato, recubrimiento, película y/o material indicado es ópticamente transparente y tiene la propiedad de transmitir luz sin una dispersión apreciable para que los objetos que se encuentran más allá sean completamente visibles.

Las capas base adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y pueden ser a base de agua, a base de solventes o en polvo. La capa base típicamente incluye una resina formadora de película, material de reticulación y pigmento. Ejemplos no limitantes de composiciones de capa base adecuadas incluyen capas base a base de agua tal como se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 4,403,003; 4,147,679; y 5,071,904.

Después de la aplicación de cada composición al sustrato, se forma una película en la superficie del sustrato al expulsar el solvente, es decir, el solvente orgánico y/o el agua, por calentamiento o por un período de secado al aire. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición y/o aplicación particular, pero en algunos casos será suficiente un tiempo de secado de aproximadamente 1 a 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 70 a 250 °F (27 a 121 °C). Se puede aplicar más de una capa de recubrimiento de la presente composición si se desea. Generalmente, entre capas, la capa aplicada previamente se evaporó; esto es, se expone a condiciones ambientales durante el tiempo deseado.

El grosor del recubrimiento es generalmente de 0,1 a 6 mils (2,5 a 150 micras), tal como 0,2 a 2,0 mils (5,0 a 50 micras). La composición de recubrimiento se puede entonces calentar. En la operación de curado, se eliminan los solventes y los componentes reticulables de la composición que están reticulados. La operación de calentamiento y curado a veces se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 70 a 465 °F (27 a 241 °C) pero, si es necesario, pueden usarse temperaturas más bajas o más altas. Como se señaló anteriormente, los recubrimientos de la presente invención también se pueden curar sin la adición de calor o una etapa de secado. Sin embargo, el catalizador de la presente invención se activa térmicamente a temperaturas de al menos 40 °C, punto en el cual la actividad del catalizador aumenta notablemente. Adicionalmente, se puede aplicar la primera composición de recubrimiento y después la segunda se aplica a esta "húmedo sobre húmedo", o se puede aplicar al menos una capa base sobre una imprimación antes de que la imprimación se cure, seguido de la aplicación de una capa transparente a la(s) capa(s) base(s) antes de que la(s) capa(s) base se cure(n); es decir, "húmedo sobre húmedo sobre húmedo" o "3-húmedo", y toda la pila de recubrimiento multicapa se cure simultáneamente en un proceso compacto (también conocido como 3C1B). Alternativamente, cada composición de recubrimiento se puede curar antes de la aplicación de la siguiente composición de recubrimiento.

Se puede decir que cada una de las características y ejemplos descritos anteriormente, y sus combinaciones, están abarcados por la presente invención, siempre que se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios de la invención generales.

El análisis de ICP para la determinación del contenido de estaño en los productos de reacción de los Ejemplos 1.2, 2.2 y 3.2 se realizó de la siguiente manera:

Reactivos:

1. Ácido nítrico (HNO₃) - Concentrado, Calidad de metales traza
2. Ácido clorhídrico (HCl) - Concentrado, Calidad de metales traza
3. Agua Ultrapura, pureza >17,5 megaohmios

Resumen del método: Pesar 0,1 g de una muestra por duplicado en un recipiente de microondas TFM de alta presión (Milestone Ethos Plus Microwave Digestion System). Añadir 10 ml de HNO₃ (concentrado - calidad de metales traza) y 5 ml de HCl (concentrado - calidad de metales traza). Además, preparar en un recipiente un reactivo blanco sin muestra. Sellar los recipientes y el microondas de acuerdo con las instrucciones del fabricante, mediante el uso de los siguientes parámetros:

Acción	Duración	Temperatura de la muestra
Rampa	45 minutos	140 °C
Mantener	10 minutos	140 °C
Rampa	15 minutos	165 °C
Mantener	10 minutos	165 °C
Rampa	15 minutos	180 °C
Mantener	15 minutos	180 °C
Rampa	10 minutos	220 °C
Mantener	10 minutos	220 °C
Rampa	10 minutos	230 °C
Mantener	10 minutos	230 °C

Dejar enfriar a temperatura ambiente, después transferir a un recipiente volumétrico de 50 ml con 5 ml adicionales de HCl (concentrado - calidad de metales traza) y agua ultrapura. Diluir a 50 ml con agua ultrapura, tapar y mezclar.

ES 2 976 140 T3

Determinación de Sn

Analizar las soluciones mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente OPTIMA 7300DV de Perkin Elmer), mediante el uso de las siguientes adiciones estándar, longitudes de onda y patrones de calibración trazables NIST compatibles con matriz de ácido.

5 Solución de adición estándar de Sn recomendada de 100 ppm Pipetear 10 ml de uno de los duplicados de cada muestra en un tubo de centrifuga de 50 ml. Pipetear 0,1 ml del estándar de Sn de 10 000 ppm en la alícuota. Tapar el tubo y agitar fuertemente. Produce adición estándar de Sn de 100 ppm.

10 Longitudes de onda del Sn

Elemento	Longitud de onda (nm)
Sn	189,927
Sn	283,998

15

Estándares de calibración de Sn - Matriz de HCl al 10 %

20

	0 ppm	Estándar Medio	Estándar Alto	Verificar Estándar
Sn	0	20,00 ppm	200,0 ppm	100,0 ppm

Cálculo:

25 Los cálculos se realizan mediante el uso del software ICP-OES proporcionado con el espectrómetro.

El tiempo libre de polvo es la cantidad de tiempo requerida para que un recubrimiento alcance un nivel de sequedad, de manera que al aplicar y retirar una bola de algodón, no se transfieran fibras de algodón a la superficie del recubrimiento. La bola de algodón se aplica de la siguiente manera:

- 30 1. Con un panel en posición horizontal, sostener una bola de algodón de aproximadamente 3 pulgadas arriba y dejarla caer.
2. Sostener el panel con la pintura hacia arriba durante 5 ± 2 segundos con una bola de algodón. Después de 5 segundos, voltear el panel con la pintura hacia abajo.
- 35 a. Si la bola de algodón se cae sin dejar fibras en la película, el recubrimiento está libre de polvo.
- b. Si la bola de algodón no se cae o deja fibras, repetir las etapas 1-2 a intervalos de tiempo apropiados hasta que el recubrimiento esté libre de polvo, tal como cada 15 minutos.

Ejemplo 1.1 Síntesis de ligando bidentado

40 Se preparó un ligando de tipo Salen mediante la adición de 30 gramos de N, N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina (disponible comercialmente de Sigma Aldrich) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadieron 23,11 gramos de ϵ -caprolactona (disponible comercialmente de Perstorp Polyols) gota a gota a la mezcla de reacción para mantener la temperatura por debajo de 20 °C y seguido de 10 gramos de isopropanol (disponible comercialmente de Dow Chemical Co.).

45 Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se mantuvo durante 4 horas. El avance de la reacción se monitorizó mediante detección de infrarrojo con transformada de Fourier hasta que desaparecieron los picos dobles de ϵ -caprolactona a 850 y 860 /cm (espectrómetro IR, ThermoScientific Nicolet iS5 FT-IR). A continuación, se añadieron a la mezcla de reacción 37,30 gramos de acrilato de 2-etilhexilo (disponible comercialmente de Solvay),

50 la mezcla de reacción se mantuvo a 75 °C durante 3 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución naranja. Esta mezcla de producto se usó para hacer un catalizador que contiene estaño como se expone más abajo sin purificación adicional.

Ejemplo 1.2 Síntesis de catalizador que contiene estaño

55 Se preparó un catalizador que contiene estaño agregando 17.81 gramos de tetracloruro de estaño (disponible comercialmente de Sigma Aldrich) y 142,5 gramos de heptano (disponible comercialmente de Citgo Petroleum Corp.) en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 1000 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadió gota a gota una mezcla de 22,60 gramos de dietilamina (disponible comercialmente de Sigma Aldrich) y 27,12 g de heptano en la mezcla de reacción para mantener la temperatura más abajo de 40 °C. Después de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 85,04 gramos del ligando bidentado del Ejemplo 1.1 a la mezcla de reacción durante 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C y se mantuvo a 60 °C durante 2 horas. Esta mezcla de reacción se enfrió después a 35 °C. La mezcla heterogénea se filtró a través de un papel de filtro y se lavó con acetona hasta que el sólido se volvió blanco. La solución orgánica se combinó y se transfirió a un matraz. El solvente

65

se eliminó por destilación y se obtuvo un aceite naranja. Este producto se usó sin purificación adicional como catalizador que contiene estaño en la formulación de composiciones curables como se expone a continuación. El contenido de estaño del producto obtenido fue de 3,6 % en peso como se determinó por el análisis ICP.

5 Ejemplo 2.1 Síntesis de ligando bidentado

Se preparó un ligando de tipo Salen mediante la adición de 20,5 gramos de N, N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos de 500 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadieron 50.86 gramos de acrilato de 2-etilhexilo a la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calentó gradualmente a 120 °C, se mantuvo a 120 °C durante 5 horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución naranja clara. Este producto se usó para hacer un catalizador que contiene estaño como se expone más abajo sin purificación adicional.

15 Ejemplo 2.2 Síntesis de catalizador que contiene estaño

Se preparó un catalizador que contenía estaño mediante la adición de 20,03 gramos de tetracloruro de estaño y 160,3 gramos de heptano en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 1000 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadió gota a gota una mezcla de 25,42 gramos de dietilamina y 30,51 gramos de heptano a la mezcla de reacción para mantener la temperatura más abajo de 40 °C. Después de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadieron 79,48 gramos gota a gota del ligando bidentado del Ejemplo 2.1 a la mezcla de reacción durante 30 minutos. Después se calentó la mezcla de reacción a 60 °C. Se añadió una mezcla de 75 gramos de heptano y 100 gramos de metiletilcetona a la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a 60 °C durante 5 horas. La mezcla heterogénea se filtró inmediatamente a través de un papel de filtro y el precipitado blanco se lavó con metil etil cetona hasta que el sólido se volvió blanco. La solución orgánica se combinó y se transfirió a un matraz. El solvente se eliminó por destilación y se obtuvo un aceite naranja. Este producto se usó sin purificación adicional como catalizador que contiene estaño en la formulación de composiciones curables como se expone a continuación. El contenido de estaño del producto obtenido fue de 8,62 % en peso como se determinó por el análisis ICP.

Ejemplo 3.1 Síntesis de ligando bidentado (Ejemplo Comparativo)

Se preparó un ligando bidentado mediante la adición de 60,00 gramos de dietanolamina en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 500 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadieron 105,16 gramos de acrilato de 2-etilhexilo a la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calentó gradualmente a 120 °C y se mantuvo a 120 °C durante 5 horas. Se obtuvo una solución naranja clara. Este producto se usó para hacer un catalizador que contiene estaño como se expone más abajo sin purificación adicional.

40 Ejemplo 3.2 Síntesis de catalizador que contiene estaño (Ejemplo Comparativo)

Se preparó un catalizador que contenía estaño mediante la adición de 20,03 gramos de tetracloruro de estaño y 160,3 gramos de heptano en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 1000 ml equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un termopar en una manta calefactora. Se inició la agitación y un flujo de nitrógeno de 0,2 pies cúbicos estándar (scft)/minuto. Se añadió gota a gota una mezcla de 25,42 gramos de dietilamina y 30,51 gramos de heptano a la mezcla de reacción para mantener la temperatura más abajo de 40 °C. Después de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadieron 44,51 gramos gota a gota del ligando bidentado del Ejemplo 3.1 a la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se añadieron 80 gramos de metil etil cetona a la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C y se mantuvo a 60 °C durante 3 horas. La mezcla heterogénea se filtró a través de un papel de filtro y el precipitado blanco se lavó con metil etil cetona hasta que el sólido se volvió blanco. La solución orgánica se combinó y se transfirió a un matraz. El solvente se eliminó por destilación y se obtuvo un aceite naranja. Este producto se usó sin purificación adicional como catalizador que contiene estaño en la formulación de composiciones curables como se expone a continuación. El contenido de estaño del producto fue del 15.90 % en peso como se determina por el análisis ICP. Este ejemplo se preparó de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 8,946,372.

Ejemplos de formulaciones

60 Preparación de composiciones curables que incluyen un catalizador que contiene estaño

Se prepararon fórmulas de recubrimiento de dos componentes preparando primero cada componente (Paquete-A, Paquete-B). Las fórmulas se prepararon como se indica en la Tabla 1:

65

Tabla 1. Formulaciones del recubrimiento.

Ingrediente	Masa (g)					
	Comparativo Ejemplo 1	Comparativo Ejemplo 2	Comparativo Ejemplo 3	Comparativo Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Paquete-A						
Acetona	12,04	12,04	12,04	12,04	12,04	12,04
Xileno	33,64	33,64	33,64	33,64	33,64	33,64
Acetato de éter monometílico de propilenglicol	16,94	16,94	16,94	16,94	16,94	16,94
BYK 300 ¹	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
SETALUX 1909 BA-75 ²	83,97	83,97	83,97	83,63	83,97	83,63
Paquete-B						
Desmodur N. 3390A ³	40,88	40,91	-	40,88	40,91	40,75
Blulogiq 3190 ⁴	-	-	40,91	-	-	
Dilaurato de dibutilestaño	0,15	-	-	-	-	
Catalizador del Ejemplo 2.2	-	-	-	-	0,32	
Catalizador del Ejemplo 1.2	-	-	-	-	-	0,77
Catalizador del Ejemplo 3.2	-	-	-	0,18	-	-
Metil amil cetona	10,23	10,23	10,23	10,23	10,23	10,23
Xileno	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01

¹Aditivo de superficie de silicona de BYK USA, Inc.

²Poliol acrílico, valor de hidroxilo 165 mg de KOH/g de Nuplex Resins

³Poliisocianato alifático basado en hexametilendiisocianato (HDI) y disuelto en acetato de n-butilo y aromático 100 (1:1) de Covestro AG

⁴Poliisocianato alifático (trímero HDI) de Covestro AG, endurecedor termolatente

Los Paquetes-B contienen preparaciones similares con variaciones en el componente catalizador mediante el uso de dilaurato de dibutilestaño libre (DBTDL), sin catalizador, endurecedor termolatente disponible comercialmente, un catalizador o catalizadores descritos previamente de acuerdo con la presente invención como se describe en la Tabla 1. Es importante tener en cuenta que los niveles de catalizador se seleccionan de manera que se usa un nivel igual de Sn en cada fórmula para facilitar una comparación directa del comportamiento del catalizador. Los empaques A y B se combinaron y mezclaron justo antes de usar.

Las fórmulas de los ejemplos anteriores se aplicaron por pulverización a paneles de acero electrorrecubiertos. Los paneles usados fueron paneles de acero laminados en frío ACT de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10,16 cm por 30,48 cm) con electrorrecubierto con ED6060 disponible comercialmente de ACT Laboratories, Inc. Las composiciones del recubrimiento se aplicaron cada una por pulverización manual mediante el uso de una pistola pulverizadora DeVilbiss GTi HVLP con una boquilla de 1,4 mm a temperatura ambiente en dos capas con un destello ambiental entre capas. Las capas transparentes se enfocaron en un grosor de película seca de 2 a 2,5 mils (aproximadamente 51 a 64 micrómetros). Después de la aplicación del recubrimiento, se monitorizaron las propiedades de secado y curado del recubrimiento en tres condiciones: ambiente, 10 minutos a temperatura ambiente, seguido de 20 minutos a 60 °C, o 10 minutos a temperatura ambiente, seguido de 20 minutos a 80 °C.

Las propiedades de las composiciones curables preparadas se resumen más abajo en la Tabla 2:

Tabla 2.

Propiedades		Comparativo Ejemplo 1	Comparativo Ejemplo 2	Comparativo Ejemplo 3	Comparativo Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
5 10 15 20	Inicio	23,1	25,6	26,5	23,3	24	22,3
	15 min	34,8	28,1	30	26,5	28,1	25,2
	30 min	55	30	31,5	27,7	29,2	26,7
	45 min	92,1	30,8	32,7	29,0	31	29
	60 min	165,4	29,6	34,2	31,5	32,5	29,4
	90 min	gel	34	36,7	32,1	35,2	31,7
	120 min	-	36,5	39,4	35,2	39	35,4
	180 min	-	40,6	44,4	40,0	45,2	39,6
	240 min	-	46	51,5	47,3	51,5	46,2
300 min	-	51	59,4	53,9	61,2	53,5	
25 30	Tiempo libre de polvo ² (min)	45-60 minutos	>4 horas	3,75 h	>4 horas	4 horas	5-6 horas
	1 día König ³ (s)	14	6	10	7	10	7
	11 días König ³ (s)	64	135	127	83	129	116
35 40	Tiempo libre de polvo ⁴ (min)	0	2,75 h	15 minutos	0	0	0
	1 día König ³ (s)	19	7	18	15	21	18
	11 días König ³ (s)	80	141	124	79	130	113
45	Tiempo libre de polvo ⁴ (min)	0	15 minutos	0	0	0	0
	1 día König ³ (s)	40	12	66	37	79	57
	11 días König ³ (s)	112	147	135	88	145	130

¹Medido en un viscosímetro Brookfield CAP 2000 con husillo núm. 1 a 900 RPM con una temperatura de etapa de 25 °C. La medición inicial se registró inmediatamente después de que se mezclaron entre sí todos los componentes de la composición curable.

²El tiempo en el que no se adhieren fibras de algodón a la superficie del recubrimiento aplicado después de colocar una bola de algodón sobre la superficie. Medido a intervalos de 15 min.

³Dureza del péndulo de König medida con un medidor de dureza del péndulo BYK en el momento indicado después de la aplicación del recubrimiento, 10 días en lugar de 11 días para el Ejemplo comparativo 4. Por ejemplo, el procedimiento de prueba ver ASTM D4366-14 (2014).

⁴Tiempo libre de polvo medido con el tiempo de inicio (t=0) directamente después de sacarlo del horno.

La composición de recubrimiento catalizada tradicionalmente del Ejemplo Comparativo 1 duplica su viscosidad en 30 minutos, mientras que las fórmulas de los Ejemplos 5 y 6 tardan 240 minutos, lo que demuestra un mayor tiempo que se pueden usar las composiciones de acuerdo con la presente invención en comparación con la composición de recubrimiento catalizada tradicionalmente del Ejemplo Comparativo 1. La vida útil de los Ejemplos 5 y 6 es similar a la del Ejemplo Comparativo 2 no catalizado, la composición con el endurecedor termolatente disponible comercialmente de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 3 y la composición con un catalizador preparado de acuerdo con el documento US 8,946,372 como se usa de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4. Cuando se observa el tiempo libre de polvo a temperatura ambiente, los Ejemplos 5 y 6 y los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se comportan de manera similar al

5 Ejemplo Comparativo 2 no catalizado, con un tiempo libre de polvo muy largo. Sin embargo, el tiempo libre de polvo de los Ejemplos 5 y 6 y el Ejemplo Comparativo 4 cuando se hornea a 60 °C es similar al recubrimiento catalizado tradicionalmente del Ejemplo Comparativo 1, sin polvo inmediatamente después del horneado, mientras que los Ejemplos Comparativos 2 y 3 requieren 2.75 horas y 15 minutos adicionales, respectivamente, hasta que se logre un estado libre de polvo. Además, la dureza del péndulo Konig de 1 día del Ejemplo 5 es la dureza más alta observada, mientras que la dureza obtenida en el caso del Ejemplo 6 es similar a los Ejemplos Comparativos 1 y 3. Adicionalmente, la dureza de 11 días del Ejemplo 5 es la más alta de las composiciones catalizadas. Las formulaciones curables de los Ejemplos 5 y 6 y los Ejemplos Comparativos 3 y 4 muestran todos cierto grado de actividad catalítica inducida térmicamente, teniendo el Ejemplo 5 la mayor dureza observada de las fórmulas catalíticas inducidas térmicamente.

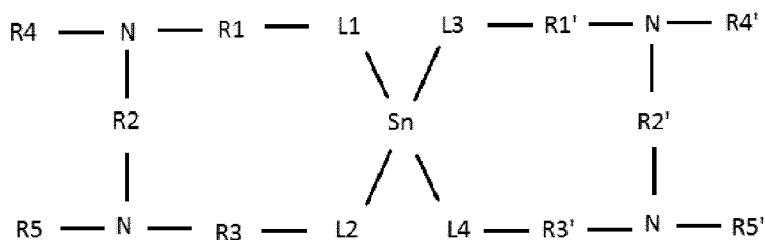
10 Con un horneado a 80 °C, los Ejemplos Comparativos 1, 3 y 4 y los Ejemplos 5 y 6 están todos libres de polvo después del horneado. La dureza Konig de 1 y 11 días es notablemente más alta para el Ejemplo 5 en comparación con todas las fórmulas comparativas catalizadas.

15 La larga vida útil, al estar libre de polvo después del horneado a 60 u 80 °C, y la dureza del péndulo Konig relativamente alta después del horneado son indicativos del comportamiento termolatente y la actividad de los catalizadores de acuerdo con la presente invención como se prepara de acuerdo con el Ejemplo 2.2 y 1.2 de manera que en condiciones ambientales la actividad catalítica es mínima pero con temperatura incrementada se incrementa la actividad catalítica, facilitando el curado. Además, cuando se compara con las fórmulas de los Ejemplos Comparativos 3 y 4 que contienen un endurecedor termolatente o catalizador de acuerdo con la tecnología disponible existente, la fórmula del Ejemplo 20 5 muestra una ventaja en la dureza de la película en tiempos de curado cortos y largos, mientras que la fórmula del Ejemplo 6 es similar al Ejemplo Comparativo 3 y muestra una ventaja sobre el Ejemplo Comparativo 4.

25 Como se demuestra por los datos anteriores, en el caso de la presente invención, la vida útil y la velocidad de curado pueden optimizarse en una composición curada térmicamente de manera que el paradigma típico de la vida útil/velocidad de curado no sea aplicable. Esto permite lograr una larga vida útil mientras se tiene un curado eficiente cuando se cura a 60-80 °C, o a altas temperaturas. También tenga en cuenta que las temperaturas de curado requeridas para activar efectivamente el catalizador para curar el recubrimiento son relativamente bajas, en el intervalo de 60-80 °C, lo que permite una composición de recubrimiento para muchos usos de acuerdo con la presente invención 30 con una variedad de sustratos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I:
I:



en donde

cada uno de L1, L2, L3 y L4 se selecciona independientemente de -O- y -S-;

cada uno de R1, R3, R1' y R3' representa independientemente un grupo alifático, aralifático, cicloalifático o aromático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre, y nitrógeno;

R2 y R2' representan un grupo alifático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono;

cada uno de R4, R5, R4' y R5' representa independientemente hidrógeno o un residuo monovalente derivado de la reacción de un grupo N-H respectivo con un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o derivado del mismo, o un epóxido;

en donde el compuesto comprende un producto de reacción de:

(i) un compuesto de estaño(IV); y

(ii) un aducto de:

(a) un compuesto que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales; y

(b) un reactivo que comprende un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o derivado del mismo, y/o un epóxido;

en donde el compuesto (a) que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales comprende un derivado de alquilendiamina N, N'-sustituido.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de estaño(IV) (i) comprende cloruro de estaño(IV), isopropóxido de estaño(IV) y/o tercbutóxido de estaño(IV).

3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el derivado de alquilendiamina N, N'-sustituido es N, N'-bis(hidroxietyl)etilendiamina.

4. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reactivo (b) comprende acrilato de 2-etilhexilo y/o acrilato de butilo.

5. Una composición curable que comprende:

(A) un primer compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;

(B) un segundo compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (A); y

(C) un componente catalizador que comprende al menos un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

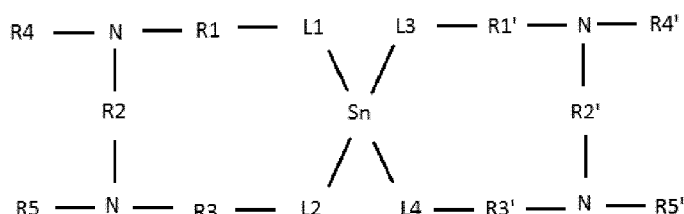
6. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el primer compuesto reactivo (A) comprende un poliisocianato, poliepóxido, polioliol y/o poliácido.

7. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el segundo compuesto reactivo (B) contiene grupos funcionales reactivos hidroxilo, ácido y/o tiol, en donde el segundo compuesto reactivo (B) comprende preferentemente un polímero acrílico, un polímero de poliéter, poliuretano y/o un polímero de poliéster.

8. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el primer compuesto reactivo (A) comprende un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato reactivos, y el segundo compuesto reactivo (B) comprende un compuesto formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales isocianato reactivos en (A), y en donde la composición curable es una composición formadora de película.

9. La composición formadora de película curable de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente de curado comprende un diisocianato y/o un triisocianato.
10. La composición formadora de película curable de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el compuesto formador de película comprende un poliol acrílico, un poliéter poliol, un poliuretano poliol y/o un poliol de poliéster.
11. Un método para controlar la velocidad de curado de una composición curable que comprende añadir a la composición curable un componente catalizador que comprende al menos un compuesto de la fórmula I:

I:



en donde

cada uno de L1, L2, L3 y L4 se selecciona independientemente de -O- y -S-;
 cada uno de R1, R3, R1' y R3' representa independientemente un grupo alifático, aralifático, cicloalifático o aromático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno;
 R2 y R2' representan un grupo alifático divalente que tiene hasta 20 átomos de carbono;
 cada uno de R4, R5, R4' y R5' representa independientemente hidrógeno o un residuo monovalente derivado de la reacción de un grupo N-H respectivo con un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o derivado del mismo, o un epóxido;

- (i) un compuesto de estaño(IV); y
 (ii) un aducto de:

- (a) un compuesto que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales; y
 (b) un reactivo que comprende un isocianato, un compuesto insaturado con etileno, una lactona, una dilactona, una tiolactona, una lactama, una tiolactama, un ácido carboxílico o derivado del mismo, y/o un epóxido;

en donde el compuesto (a) que tiene dos grupos amino secundarios y dos grupos funcionales que contienen hidrógeno activo adicionales comprende un derivado de alquilendiamina N, N'-sustituido; y
 en donde la composición curable comprende:

- (A) un primer compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
 (B) un segundo compuesto reactivo que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (A).

12. El método de la reivindicación 11, en donde después de añadir el componente catalizador a la composición curable, el método comprende además aplicar la composición curable a un sustrato como un recubrimiento para formar un sustrato recubierto; y exponer el sustrato recubierto a condiciones durante un tiempo suficiente para curar al menos parcialmente la composición curable.
13. El método de la reivindicación 11, en donde la composición curable es una composición formadora de película, el primer compuesto reactivo (A) comprende un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato reactivos, y el segundo compuesto reactivo (B) comprende un compuesto formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales isocianato reactivos en (A), en donde el agente de curado comprende preferentemente un diisocianato y/o un triisocianato, y/o en donde el compuesto formador de película comprende preferentemente un poliol acrílico, un poliéter poliol, un poliuretano poliol y/o un poliol de poliéster.
14. Un sustrato recubierto que comprende una capa de recubrimiento al menos parcialmente curada formada a partir de la composición curable de acuerdo con la reivindicación 5.