

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 015**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)
C09D 179/02 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2017** **E 22206472 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4151689**

54 Título: **Composiciones curables que contienen compuestos de vinilo 1,1-diactivados y recubrimientos y procesos relacionados**

30 Prioridad:

26.07.2016 US 201662366781 P
06.02.2017 US 201762454943 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MORAVEK, SCOTT J.;
POWELL, ADAM B.;
ANDERSON, LAWRENCE G.;
SISCO, SCOTT W.;
SCHWARTZMILLER, DAVINA J. y
GOTTUMUKKALA, ADITYA

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 989 015 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables que contienen compuestos de vinilo 1,1-diactivados y recubrimientos y procesos relacionados

5 Antecedentes de la invención

Las composiciones curables se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos para proporcionar color y/u otros efectos visuales, resistencia a la corrosión, adhesión, hermeticidad, resistencia a la abrasión, resistencia química, y similares. Por ejemplo, los recubrimientos multicapa a menudo incluyen una capa recubrimiento base que proporciona color y/u otros efectos visuales y una capa de recubrimiento superior, que a veces comprende una capa de recubrimiento transparente, y que proporciona una capa resistente a la abrasión y a los rayones. Con respecto a los recubrimientos multicapa aplicados a sustratos metálicos, tales como sustratos de automóviles, por ejemplo, se puede aplicar una capa de imprimación y/o una capa de pasivación superficial al sustrato de metal desnudo debajo de recubrimientos base y recubrimientos superiores superpuestos. Generalmente, cada capa de un recubrimiento multicapa se deshidrata y/o cura por separado bajo condiciones variables, tal como a diferentes temperaturas de evaporación instantánea y/o de horneado, por ejemplo, para formar el recubrimiento multicapa final. Puede aplicarse un sellador como una película sobre una superficie del sustrato para sellar o alisar la superficie, rellenar agujeros y/o sellar juntas y aberturas para resistir condiciones operativas, tales como humedad y temperatura. Puede aplicarse un adhesivo sobre una superficie para unir dos o más materiales de sustrato.

Las composiciones de recubrimiento y adhesivas que comprenden cianoacrilatos o malonatos de dialquilo se describen en CN 104 312 246 A, US 9,567,475 B1, WO 00/32709 A1, US 3,197,318, CN 105 585 879 A, KR 10-2014-0145084, US 2015/361283 A1, y WO 2013/059473 A2. Las composiciones que comprenden resinas de polivinilideno se describen en los documentos EP 0 327 129 A1, US 3,660,263, US 2003/0042142 A1, EP 0 829 756 A2, y US 6,517,940 B1.

Sería ventajoso proporcionar composiciones de recubrimiento que formen recubrimientos, que incluye recubrimientos multicapa, caracterizados por temperaturas de curado bajas, mecanismos de curado novedosos y/o propiedades de recubrimiento mejoradas.

30 Resumen de la invención

Una composición curable comprende un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones; y un compuesto activador, en donde el compuesto activador comprende una amina terciaria y/o un líquido iónico.

Una composición curable multicapa que comprende una primera capa curable aplicada sobre al menos una porción de un sustrato y una segunda capa curable aplicada sobre al menos una porción de la primera capa curable. En el caso de una composición de recubrimiento, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento comprende uno o más de (1) un producto de reacción de adición de (1a) un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y (1b) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones; y/o (2) un producto de la reacción de polimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones, en donde (i) la primera capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la segunda capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la segunda capa de composición curable con el compuesto activador en la primera capa de composición curable; o (ii) la segunda capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la primera capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la primera capa de composición curable con el compuesto activador en la segunda capa de composición curable, en donde el compuesto activador comprende un compuesto de amina terciaria y/o un líquido iónico.

Un proceso para recubrir un sustrato comprende aplicar una primera capa de recubrimiento sobre al menos una porción de un sustrato, aplicar una segunda capa de recubrimiento sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento y curar la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento. La primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento se forman a partir de una composición curable que comprende un poliol, una poliamina, politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional de los mismos, o una de sus combinaciones. En la presente descripción, el curado de la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable comprende pulverizar una solución activadora sobre y/o debajo de al menos una porción de la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable; y/o (i) la primera capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la segunda capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la segunda capa de composición curable con el compuesto activador en la primera capa de composición curable; o (ii) la segunda capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la primera capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la primera capa de composición curable con el compuesto activador en la segunda capa de composición curable, en

donde el compuesto activador comprende un compuesto de amina terciaria y/o un líquido iónico.

Se entiende que la invención descrita en esta descripción no está necesariamente limitada a los ejemplos resumidos en este Resumen.

Descripción detallada de la invención

Una "composición curable" como se usa en esta descripción se refiere a una composición que tiene uno o más componentes que pueden participar en una transformación de curado. La composición puede sufrir un cambio en sus propiedades físicas, durante un período de tiempo, como resultado de procesos químicos y/o físicos. Una composición curable puede ser curable a temperatura ambiente o a una temperatura más baja, o puede requerir exposición a temperatura elevada tal como una temperatura por encima de la temperatura ambiente u otras condiciones para iniciar y/o acelerar la transformación de curado. Una vez que se aplica una composición curable a una superficie (y durante la aplicación), la reacción de curado puede continuar para proporcionar una composición curada. Una composición curada desarrolla una superficie libre de adherencia, cura, y luego cura completamente durante un período de tiempo. Una composición se considera completamente curada cuando la dureza ya no aumenta. Las composiciones curables proporcionadas por la presente descripción pueden aplicarse directamente sobre la superficie de un sustrato como una capa única (a menudo denominada monocapa) o una capa múltiple y/o sobre una capa inferior tal como una imprimación mediante cualquier proceso adecuado.

Las composiciones curables proporcionadas por la presente descripción pueden usarse, por ejemplo, en selladores, recubrimientos, adhesivos, encapsulantes, y composiciones de encapsulado. Un sellador se refiere a una composición capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones operativas, tal como humedad y temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, tal como agua, combustible, y otros líquidos y gases. Puede usarse un sellador para sellar superficies, alisar superficies, rellenar agujeros, sellar juntas, sellar aberturas, y otras características. Un recubrimiento se refiere a una composición curable que se deposita sobre un artículo y que sirve para proteger el artículo y/o mejorar la apariencia del artículo recubierto. Los ejemplos incluyen recubrimientos pigmentados que proporcionan color a automóviles, aviones, barcos o estructuras independientes tales como latas metálicas, edificios o puentes. Un encapsulante se refiere a una composición curable que se aplica sobre al menos una porción de un material para aumentar la durabilidad y/o modular la vida útil del material. Ejemplos de encapsulantes incluyen películas de acetato de etilvinilo polimérico usadas para cubrir partes de módulos fotovoltaicos para proteger los módulos de factores ambientales hostiles. Una "masilla" o "composición de encapsulado" se refiere a una composición curable que se aplica a una superficie como relleno para suavizar las irregularidades de la superficie y/o mejorar la apariencia. Ejemplos de aplicación de masilla incluyen, entre otros, la reparación de rayones, agujeros, deformidades, y abolladuras en partes de automóviles. Otros ejemplos de aplicación de masilla incluyen rellenar grietas en carpintería, asegurar vidrio y/o alisar superficies en edificios, particularmente, paredes y techos. Los adhesivos se refieren a composiciones curables utilizadas para unir dos o más materiales de sustrato. Por ejemplo, pueden usarse adhesivos estructurales para unir componentes automotrices o industriales. Como se usa en esta descripción, la frase "capa de composición curable" pretende incluir capas de sellador, recubrimiento, adhesivo, encapsulante, y composición de encapsulado que pueden aplicarse sobre un sustrato o sobre otras capas de composición curable. Para fines de conveniencia y/o ilustración, esta descripción puede referirse a "capas de composición de recubrimiento" únicas o múltiples. Sin embargo, el uso de la frase "capa de composición de recubrimiento" se usa en la presente descripción únicamente con fines ilustrativos y debe entenderse que incluye las otras capas de composición sellante, adhesiva, encapsulante, y de composición de encapsulado que se contemplan como posibles alternativas. En consecuencia, excepto como se describe en los presentes ejemplos, la frase "capa de composición de recubrimiento" puede usarse indistintamente para significar cualquier otra capa de composición curable contemplada en la presente descripción, tal como una capa de sellador, recubrimiento, adhesivo, encapsulante y composición de encapsulado, según lo determinado por alguien con experiencia ordinaria en la técnica.

Además, cuando se usa en la descripción, una "primera capa de recubrimiento" o una "segunda capa de recubrimiento" pueden incluir, por separado, una o más aplicaciones de recubrimiento para formar la primera o la segunda capa de recubrimiento. En consecuencia, una "capa de recubrimiento" como se identifica en la presente descripción no excluye la presencia de una o más aplicaciones de recubrimiento de la misma o diferente composición para formar esa capa. Por ejemplo, cuando la primera capa de recubrimiento es una capa de recubrimiento base, se contempla que puedan usarse juntas una, dos o más aplicaciones de recubrimiento base para formar la "primera capa de recubrimiento". De manera similar, se puede contemplar que un recubrimiento transparente tenga una, dos o más aplicaciones de recubrimiento transparente para formar la "segunda capa de recubrimiento".

Como se usan en esta descripción, particularmente en relación con capas o películas de recubrimiento, los términos "encima", "por encima", "sobre" y sus variantes (por ejemplo, "aplicado sobre", "formado sobre", "depositado sobre", "proporcionado sobre", "ubicado sobre" y similares), significa aplicado, formado, depositado, provisto o ubicado de cualquier otra manera sobre una superficie de un sustrato, pero no necesariamente en contacto con la superficie del sustrato. Por ejemplo, una capa de recubrimiento "aplicada sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o más capas de recubrimiento de la misma o diferente composición ubicadas entre la capa de recubrimiento aplicada y el sustrato. Igualmente, una segunda capa de recubrimiento "aplicada sobre" una primera capa de recubrimiento no excluye la presencia de una o más capas de recubrimiento de la misma o diferente composición ubicadas entre la

segunda capa de recubrimiento aplicada y la primera capa de recubrimiento aplicada.

Como se usan en esta descripción, los términos "polímero" y "polimérico" significan prepolímeros, oligómeros, y tanto homopolímeros como copolímeros. Como se usa en esta descripción, un "prepolímero" se refiere a un precursor de polímero capaz de reacciones adicionales o polimerización por uno o más grupos reactivos para formar una masa molecular más alta o un estado reticulado.

Como se usa en esta descripción, el prefijo "poli" se refiere a dos o más. Por ejemplo, una molécula "polifuncional" (ya sea un polímero, monómero, u otro compuesto) comprende dos o más grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo, grupos amina, grupos mercapto, grupos carbamato, y similares. Más específicamente, "poliol" significa un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo, "poliamina" significa un compuesto que comprende dos o más grupos amina, "politol" significa un compuesto que comprende dos o más grupos mercapto, y "policarbamato" significa un compuesto que comprende dos o más grupos carbamato.

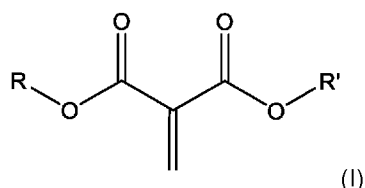
Un compuesto polifuncional tal como un poliol, poliamina, politiol, o policarbamato puede ser un polímero, pero no tiene que ser un polímero, y puede comprender, por ejemplo, compuestos no poliméricos. Un poliol polimérico, poliamina polimérica, politiol polimérico, o policarbamato polimérico comprende respectivamente dos o más grupos funcionales hidroxilo, amina, mercapto, o carbamato colgantes y/o terminales en las moléculas de polímero. Un "grupo colgante" se refiere a un grupo que comprende una rama del lado de una cadena principal de polímero y que no comprende parte de la cadena principal de polímero, mientras que "grupo terminal" se refiere a un grupo en un extremo de una cadena principal de polímero y que comprende parte de la columna vertebral del polímero.

Adicionalmente, los términos poliol, poliamina, politiol y policarbamato pueden abarcar compuestos que comprenden combinaciones de diferentes tipos de grupos funcionales. Por ejemplo, un compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo y dos o más grupos carbamato puede denominarse poliol, policarbamato, o poliol/policarbamato. Además, los compuestos de poliol, poliamina, politiol y policarbamato pueden comprender uno o ambos grupos funcionales neutros (hidroxilo, amina, mercapto o carbamato) y/o una sal de una forma ionizada del grupo funcional (por ejemplo, sales de alcóxido, sales de amonio, y similares).

Como se usa en esta descripción, el término "compuesto de vinilo 1,1-diactivado" significa un compuesto que comprende un grupo vinilo que tiene dos grupos aceptores de electrones (EWG) unidos covalentemente a uno de los carbonos con enlace π y ningún sustituyente unido covalentemente al otro carbono con enlace π (es decir, -EWG-C(=CH₂)-EWG-), en donde los grupos aceptores de electrones comprenden independientemente grupos halógeno, grupos haloalquilo, grupos que contienen carbonilo (por ejemplo, ésteres, amidas, aldehídos, cetonas, haluros de acilo, grupos carboxílicos/carboxilato), grupos ciano, grupos sulfonato, grupos amonio, grupos amina cuaternaria, o grupos nitro. El término "forma multifuncional" significa un compuesto que comprende dos o más grupos de vinilo 1,1-diactivados unidos covalentemente en una molécula. Por ejemplo, un malonato de dialquilmetileno es un ejemplo de un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, y un aducto de transesterificación de un malonato de dialquilmetileno y un poliol es un ejemplo de una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno.

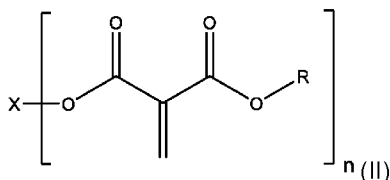
Las composiciones curables descritas en esta descripción comprenden un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones. Los compuestos de vinilo 1,1-diactivados pueden comprender compuestos de metileno dicarbonilo, compuestos de dihalo vinilo, compuestos de dihaloalquil vinilo disustituido o compuestos de cianoacrilato, o formas multifuncionales de cualquiera de los mismos, o combinaciones de cualquiera de los mismos. Ejemplos de compuestos de vinilo 1,1-diactivados y formas multifuncionales de los mismos que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 8,609,885; 8,884,051; 9,108,914; 9,181,365; y 9,221,739. Ejemplos adicionales de compuestos de vinilo 1,1-diactivados y formas multifuncionales de los mismos que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento se describen en las publicaciones de Estados Unidos núms. 2014/0288230; 2014/0329980; y 2016/0068618.

Las composiciones curables pueden comprender un compuesto de vinilo 1,1-diactivado que comprende un malonato de metileno. Los malonatos de metileno son compuestos que tienen la fórmula general (I):

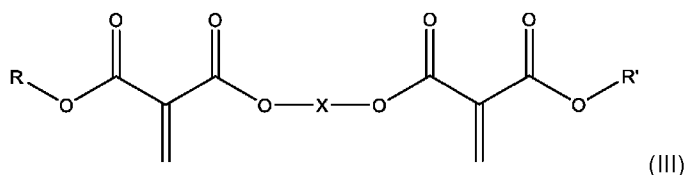


en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y pueden representar casi cualquier sustituyente o cadena lateral, tal como grupos alquilo o arilo sustituidos o no sustituidos. Por ejemplo, las composiciones curables pueden comprender un malonato de dialquilmetileno, un malonato de diarilmetileno, una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno, o una forma multifuncional de un malonato de diarilmetileno, o una combinación de cualquiera de los mismos.

Una forma multifuncional de malonato de metileno puede comprender un aducto de transesterificación del malonato de metileno y un poliol. Por tanto, una forma multifuncional de un malonato de metileno puede tener la fórmula general (II):



en donde X es un residuo de poliol y cada R puede ser igual o diferente, como se describió anteriormente. Como se usa en la presente, el término "residuo" se refiere a un grupo derivado del compuesto respectivo. Por ejemplo, en la fórmula anterior, X es un grupo n-valente derivado de un poliol mediante una reacción de transesterificación que involucra malonato de metileno y n grupos hidroxilo de dicho poliol. Igualmente, a partir de la polimerización de dicho compuesto se obtiene un polímero que comprende residuos de un determinado compuesto. En algunos ejemplos, una forma multifuncional de malonato de metileno puede comprender un aducto de transesterificación del malonato de metileno y un diol y, por tanto, tener la fórmula general (III):



en donde X es un residuo diol y R y R' pueden ser iguales o diferentes, como se describió anteriormente.

Los polioles que son adecuados para la producción de un aducto de transesterificación con un malonato de metileno incluyen, por ejemplo, polioles poliméricos (tales como polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles acrílicos, y polioles de policarbonato) y polioles monoméricos (tales como polioles de alcano, incluidos dioles de alcano tales como 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol). El aducto de transesterificación puede formarse mediante la reacción de un malonato de metileno y un poliol, en presencia de un catalizador, en un medio de reacción adecuado. En la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980 y la patente de Estados Unidos núm. 9,416,091 se describen ejemplos de aductos de transesterificación de malonatos de metileno y polioles que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento. Además, la concentración del aducto de transesterificación puede verse influenciada por la relación de los reactivos y/o la destilación o evaporación del medio de reacción.

En algunos ejemplos, las composiciones curables pueden comprender malonato de dimetilmetileno (D3M), una forma multifuncional de D3M, o ambas. En algunos ejemplos, las composiciones curables pueden comprender malonato de dietilmetileno (DEMM), una forma multifuncional de DEMM, o ambos. Las formas multifuncionales de D3M o DEMM pueden comprender aductos de transesterificación de D3M o DEMM y un poliol, tal como, por ejemplo, 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

En algunos ejemplos, las composiciones curables pueden comprender una combinación de un malonato de dialquilmetileno y una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno. Las composiciones curables pueden comprender, por ejemplo, DEMM y una forma multifuncional de DEMM que comprende un aducto de transesterificación de DEMM y al menos un poliol. El DEMM puede transesterificarse con poliol que comprende, por ejemplo, un alcanodiol tal como 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

Como se describió anteriormente, las composiciones curables comprenden un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una combinación del mismo. Si bien no se pretende quedar ligado a ninguna teoría, se cree que el(los) grupo(s) vinilo(s) en los compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos pueden reaccionar mediante un mecanismo de adición de Michael con los grupos hidroxilo, amino, mercapto y/o carbamato en resinas de poliol, poliamina, politiol y/o policarbamato u otros compuestos (es decir, resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales), y de esta manera forman enlaces covalentes estables. Adicionalmente, los compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o sus formas multifuncionales pueden sufrir reacciones de autopolimerización, de esta manera se forman polímeros, que pueden unirse covalentemente a resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales a través de los enlaces formados por la adición de reacciones de Michael con los grupos hidroxilo, amino, mercapto, y/o carbamato. Por lo tanto, los compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos pueden funcionar como agentes de reticulación/curado para resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales. En algún ejemplo, los compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos pueden proporcionar un mecanismo de curado múltiple que comprende tanto reacciones de adición de Michael como reacciones de

polimerización que reticulan y curan resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales.

Las resinas poliméricas polifuncionales que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen resinas poliméricas que comprenden grupos colgantes y/o terminales hidroxilo, amino, mercapto y/o carbamato, tales como por ejemplo poliéter polioles, poliéster polioles, polioles acrílicos, policarbonato polioles, poliéter poliaminas, poliéster poliaminas, poliaminas acrílicas, policarbonato poliaminas, poliéter politioles, poliéster politioles, politioles acrílicos, policarbonato politioles, poliéter policarbamatos, poliéster policarbamatos, policarbamatos acrílicos, policarbamatos de policarbonato, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Resinas poliméricas polifuncionales adicionales que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen cualquier resina polimérica polifuncional que incorpore grupos hidroxilo, amino, mercapto o carbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, que incluye, por ejemplo, resinas de poliéster, resinas de poliuretano, resinas de poliurea, resinas de poliéter, resinas de politioéter, resinas de policarbonato, resinas de policarbamato, resinas epoxi, resinas fenólicas y resinas aminoplásticas (urea-formaldehído y/o melamina-formaldehído).

Además de, o en lugar de, resinas poliméricas polifuncionales, se pueden formular compuestos monoméricos polifuncionales en las composiciones curables y se pueden reticular y curar con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos. Si se usan compuestos de poliol, pueden ser iguales o diferentes de los usados para formar los aductos de transesterificación descritos anteriormente. Los ejemplos de compuestos de poliol monoméricos incluyen, entre otros, glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Otros compuestos monoméricos polifuncionales que contienen hidroxilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,5-pentandiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, trimetilol propano, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Adicionalmente, los aminoalcoholes monoméricos que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen, entre otros, etanolamina, propanolamina, butanolamina y combinaciones de cualquiera de los mismos.

Ejemplos de compuestos de poliamina monoméricos que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen, por ejemplo, diaminas tales como, por ejemplo, etilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-penta-metilendiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforondiamina, diaminociclohexano, xililendiamina, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Otros compuestos de poliamina monoméricos y poliméricos adecuados incluyen polieteraminas tales como los productos Jeffamine® disponibles en Huntsman Chemical Company.

Ejemplos de compuestos de politiol monoméricos y poliméricos que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen, por ejemplo, resinas y compuestos producidos mediante la esterificación de un poliol con un ácido orgánico mercapto. Ejemplos de polioles adecuados incluyen los polioles descritos anteriormente, y ejemplos de ácidos mercapto orgánicos adecuados incluyen ácido tioglicólico y ácido mercaptopropiónico. Los ejemplos de compuestos de politiol monoméricos incluyen, pero no se limitan, ditioglicolato de glicerilo, tritioglicolato de glicerilo, dimercaptoacetato de glicol, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, di-(3-mercaptopropionato) de glicol, tetra-(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, hexa-(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tris-(tioglicolato de trimetilolpropano), tetraquis-(tioglicolato de pentaeritritol), ditioglicolato de etilenglicol, tris-(β -tiopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis-(β -tiopropionato) de pentaeritritol, poli(β -tiopropionato) de dipentaeritritol, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Otros compuestos de politiol monoméricos y poliméricos adecuados incluyen los productos Thiocure® disponibles en Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG.

Ejemplos de compuestos de policarbamato monoméricos y poliméricos que pueden formularse en las composiciones curables y reticularse y curarse con compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos incluyen, por ejemplo, resinas y compuestos producidos por la transcarbamilación de un poliol con un carbamato de alquilo (es decir, la transesterificación del carbamato de alquilo con el poliol).

Además del (1) poliol, poliamina, politiol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos, y (3) el compuesto activador, las composiciones curables pueden comprender además un promotor ácido. En algunos ejemplos, el promotor ácido puede comprender un ácido fuerte. Como se usa en esta descripción, el término "ácido fuerte" significa un ácido que tiene un pK_a en agua a 25 °C de menos de -1,3 y, para los ácidos próticos, al menos un protón (H^+) que se disocia completamente en solución acuosa. Los promotores de ácidos fuertes que pueden formularse en las composiciones curables incluyen, por ejemplo, ácidos fuertes inorgánicos y ácidos fuertes orgánicos. Los ácidos inorgánicos fuertes adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos minerales (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico) y heteropoliácidos (por ejemplo, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico, ácido silicotúngstico, y ácido silicomolibdico). Los ácidos orgánicos fuertes adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos sulfónicos (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, y ácido dodecibencenosulfónico). También

se pueden formular combinaciones de cualquier ácido fuerte (por ejemplo, una mezcla de un ácido sulfónico y un heteropoliácido) en las composiciones curables.

Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que los ácidos pueden funcionar como ácidos de Lewis en las composiciones curables y formar complejos con el motivo 1,3-dicarbonilo, de esta manera se promueve una reacción de adición de Michael entre los grupos funcionales de los componentes polifuncionales y los grupos vinilo en el compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo. En consecuencia, un componente ácido fuerte en una composición curable puede desviar las reacciones de reticulación y curado lejos de la autopolimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o de su forma multifuncional y hacia reacciones de adición de Michael que forman enlaces covalentes entre los componentes polifuncionales y el compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo.

Además del (1) poliol, poliamina, politol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, y (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos, las composiciones curables comprenden además un activador. Como se usa en esta descripción, el término "activador" significa un compuesto u otro agente capaz de iniciar y/o catalizar (i) polimerización de compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y/o (ii) reacciones de adición entre compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y componentes polifuncionales (por ejemplo, resinas o compuestos de poliol, poliamina, politol y/o policarbamato). El término "activador" incluye (1) formas activas de compuestos activadores y (2) formas precursoras latentes de compuestos activadores que son capaces de convertirse de la forma precursora latente a la forma activa (por ejemplo, mediante exposición a una cantidad efectiva de calor, radiación electromagnética, presión o un coactivador químico). Adicionalmente, las formas precursoras latentes de compuestos activadores que son capaces de convertirse en la forma activa incluyen activadores asociados con un agente neutralizante o compuesto inhibidor volátil o eliminable de cualquier otra manera que puede evaporarse o eliminarse de cualquier otra manera de la composición curable cuando se aplica como una capa de recubrimiento, de esta manera se activa el activador. El compuesto activador comprende una amina terciaria y/o un líquido iónico.

El activador puede comprender una base. Como se usa en esta descripción, el término "base" significa un compuesto electronegativo o grupo funcional capaz de iniciar la polimerización aniónica de un compuesto de vinilo 1,1-diactivado. Los activadores adecuados incluyen bases orgánicas (por ejemplo, compuestos que contienen amina y sales de carboxilato), bases inorgánicas (por ejemplo, sales de hidróxido y sales de carbonato), compuestos organometálicos, y combinaciones de cualquiera de los mismos. Los activadores adecuados también incluyen polímeros que comprenden amina colgante y/o terminal, sal carboxilato, u otra funcionalidad básica capaz de iniciar la polimerización aniónica de un compuesto de vinilo 1,1-diactivado.

En algunos ejemplos, el activador comprende una base fuerte (pH superior a 9), una base moderada (pH de 8-9) o una base débil (pH de superior a 7 a 8), o una combinación de cualquiera de las mismas. El activador puede comprender, por ejemplo, acetato de sodio; acetato de potasio; sales ácidas de sodio, potasio, litio, cobre o cobalto; fluoruro, cloruro o hidróxido de tetrabutilamonio; una amina, incluidas aminas primarias, secundarias y terciarias; una amida; sales de ácidos unidos a polímeros; sales de benzoato; sales de 2,4-pentanodionato; sales de sorbato; sales de propionato; aminas alifáticas secundarias; piperideno, piperazina, N-metilpiperazina, dibutilamina, morfolina, dietilamina, piridina, trietilamina, tripropilamina, trietilendiamina, N,N-dimetilpiperazina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, nonilamina, decilamina; 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO); 1,1'-iminobis-2-propanol (DIPA); 1,2-ciclohexanamina; 1,3-ciclohexandimetanamina; 2- metilpentametildiamina; 3,3-iminodipropilamina; triacetona diamina (TAD); sales de aminas con ácidos monocarboxílicos orgánicos; acetato de piperidina; sal metálica de un ácido monocarboxílico inferior; acetato de cobre (II), acetato cúprico monohidrato, acetato de potasio, acetato de zinc, cloracetato de zinc, cloracetato de magnesio, acetato de magnesio; sales de polímeros que contienen ácidos; sales de copolímeros de ácido poliacrílico; y combinaciones de cualquiera de los mismos.

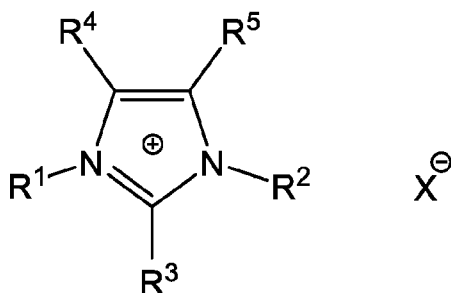
En algunos ejemplos, las composiciones curables pueden comprender un activador de amina terciaria tal como, por ejemplo, DABCO; 2-(dimetilamino)etanol (DMAE/DMEA); 2-piperazin-1-iletilamina; N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxiopropil)etilendiamina; 2-[2-(dimetilamino)etoxi]etanol; 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol; N,N,N',N''-pentametildietilentriamina; N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propanodiamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina; 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazabicyclotetradecano; 1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina; metildicocoamina; 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU); 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-eno (DBN); 1,1,3,3-tetrametilguanidina; o combinaciones de cualquiera de los mismos.

El activador puede comprender un líquido iónico. Como se usa en la presente, el término "líquido iónico" significa una sal que tiene una temperatura de punto de fusión inferior a 100 °C a 1 atmósfera de presión. Los líquidos iónicos pueden estar en estado líquido a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) y presión atmosférica. Los líquidos iónicos comprenden un catión asociado iónicamente con un anión. Los cationes pueden comprender, por ejemplo, cationes orgánicos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como cationes imidazolio, cationes pirazolio, cationes pirrolidinio, cationes piridinio, cationes pirazinio o cationes pirimidinio, incluidos derivados de los mismos; u otros cationes tales como, por ejemplo, cationes de tetraalkilfosfonio C₁-C₃₂, cationes de tetraalkilamonio C₁-C₃₂, o cationes de trialkilsulfonio C₁-C₃₂. Los aniones pueden comprender, por ejemplo, un haluro (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), formiato, acetato, nitrato, fosfato, sulfonato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, triflato (trifluorometanosulfonato),

bis(trifluorometilsulfonyl)imida, tosilato, un anión alquilsulfonato (por ejemplo, metilsulfonato), un anión alquilsulfato, un anión carboxilato, o un anión ftalato.

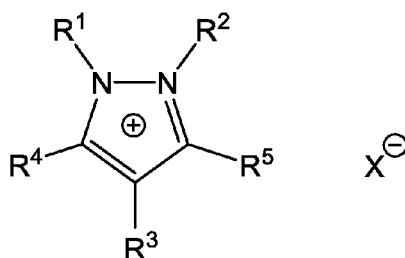
Los activadores líquidos iónicos usados en las composiciones, recubrimientos, y procesos descritos en esta descripción pueden comprender cualquier combinación de los cationes y aniones descritos anteriormente que inician y/o catalizan (i) la polimerización de compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y/o (ii) reacciones de adición entre compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y componentes polifuncionales (por ejemplo, resinas o compuestos de poliol, poliamina, politol y/o policarbamato).

El activador líquido iónico puede comprender una sal de imidazolio de fórmula:



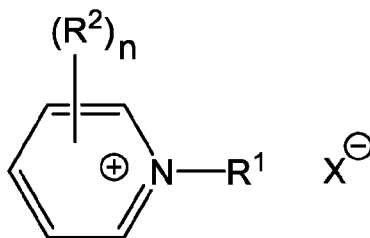
en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un grupo alquilo C_1-C_{12} ; R^3 , R^4 y R^5 son cada uno independientemente un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} , y X^- es un anión. En algunos ejemplos, R^1 y R^2 son cada uno un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y R^3 , R^4 , y R^5 son cada uno un átomo de hidrógeno. En algunos ejemplos, R^1 , R^2 , y R^3 son cada uno un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y R^4 y R^5 son cada uno un átomo de hidrógeno.

El activador líquido iónico puede comprender una sal de pirazolio de fórmula:



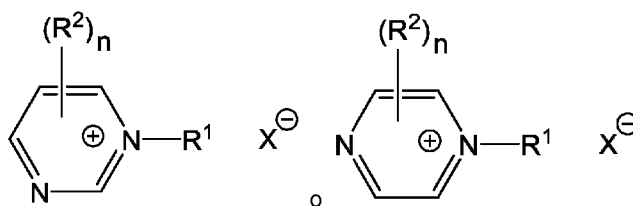
en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un grupo alquilo C_1-C_{12} ; R^3 , R^4 y R^5 son cada uno independientemente un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12} , y X^- es un anión. En algunos ejemplos, R^1 y R^2 son cada uno un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y R^3 , R^4 , y R^5 son cada uno un átomo de hidrógeno. En algunos ejemplos, R^1 , R^2 , y R^3 son cada uno un grupo alquilo C_1-C_{12} ; y R^4 y R^5 son cada uno un átomo de hidrógeno.

El activador líquido iónico puede comprender una sal de piridinio de fórmula:



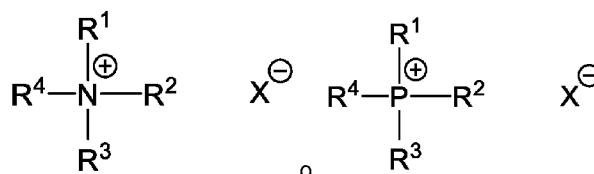
en donde R^1 es un grupo alquilo C_1-C_{12} ; R^2 son cada uno independientemente un grupo alquilo C_1-C_{12} , n es de 0 a 5, y X^- es un anión.

El activador líquido iónico puede comprender una sal de pirimidinio y/o una sal de pirazinio de fórmulas:



en donde R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₂; R² son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₂, n es de 0 a 4, y X⁻ es un anión.

El activador líquido iónico puede comprender una sal de amonio y/o una sal de fosfonio de fórmulas:



en donde R¹, R², R³, y R⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₂; y X⁻ es un anión.

El anión (X⁻) en las sales descritas anteriormente puede comprender, por ejemplo, un haluro (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), formiato, acetato, nitrato, fosfato, sulfonato, tetrafluoroborato, hexfluorofosfato, tritatio (sulfonato de trifluorometano), bis(trifluorometilsulfonil)imida, tosilato, un anión alquilsulfonato (*por ejemplo*, sulfonato de metilo), un anión alquilsulfato, un anión carboxilato o un anión ftalato.

Los activadores de líquidos iónicos usados en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción pueden comprender cualquier combinación de los cationes y aniones descritos anteriormente, y también pueden comprender combinaciones de dos o más líquidos iónicos cualesquiera que comprendan cada uno independientemente los cationes y aniones descritos anteriormente.

Las composiciones curables pueden comprender un activador en cantidades, en base al peso total de la composición, que varían de una cantidad distinta de cero hasta el 10 %, hasta el 5 %, hasta el 2 %, hasta el 1 %, hasta el 0,5 %, o hasta el 0,1 %, o cualquier subintervalo comprendido dentro de dichos intervalos. Los activadores pueden mantenerse separados de los compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos (por ejemplo, en un contenedor separado) hasta un momento suficientemente cercano a la aplicación de la composición curable sobre un sustrato para evitar el curado prematuro de la composición curable. Luego, el activador puede mezclarse con todos los demás componentes de la composición curable y aplicarse sobre un sustrato mediante el uso de una técnica de aplicación adecuada (por ejemplo, pulverización, pulverización electrostática, inmersión, rodillo, cepillado, electrorrecubrimiento con llana, y similares). En otros ejemplos, descritos a continuación, se pueden aplicar activadores sobre y/o debajo de capas de las composiciones curables para (1) activar reacciones de adición entre los componentes polifuncionales y los compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos, y/o (2) activar reacciones de polimerización entre los compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos.

Ejemplos adicionales de activadores y métodos de activación que pueden usarse en las presentes composiciones curables se describen en la patente de Estados Unidos núm. de 9,181,365.

Además del (1) polioli, poliamina, politiol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos, y (3) el compuesto activador de las composiciones curables puede comprender además un extensor. Como se usa en esta descripción, el término "extensor" significa un compuesto u otro agente capaz de disminuir la velocidad de reacción de (i) polimerización de compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y/o (ii) reacciones de adición entre compuestos de vinilo 1,1-diactivados o formas multifuncionales de los mismos y componentes polifuncionales (por ejemplo, resinas o compuestos de polioli, poliamina, politiol y/o policarbamato). En consecuencia, los extensores funcionan para extender la vida útil de las composiciones curables y pueden usarse en combinación con activadores y/o promotores ácidos, como se describió anteriormente, para controlar la vida útil y la respuesta de curado de las composiciones curables que comprenden (1) el polioli, poliamina, politiol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, y (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos.

Los extensores usados en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción pueden comprender, por ejemplo, un compuesto de anhídrido carboxílico y/o un compuesto de ácido carboxílico. Los compuestos de anhídrido carboxílico adecuados incluyen, por ejemplo, anhídridos insaturados tales como anhídrido

maleico; anhídrido citracónico; anhídrido itacónico; anhídrido aconítico; dianhídrido biciclo[2,2,2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico; anhídrido crotonico; anhídrido 1-ciclopenten-1,2-dicarboxílico; anhídrido metacrílico; o combinaciones de cualquiera de los mismos. Los compuestos de anhídrido carboxílico adecuados también incluyen, por ejemplo, anhídridos saturados tales como los homólogos saturados de cualquiera de los anhídridos insaturados descritos anteriormente (por ejemplo, anhídrido succínico). Los compuestos de ácido carboxílico adecuados incluyen, por ejemplo, de cadena corta (por ejemplo, C₂ a C₂₀) ácidos carboxílicos saturados e insaturados tales como ácido oxálico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido vinilacético, ácido 2-pentenoico, ácido 3-pentenoico, ácido alilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácidos grasos saturados e insaturados (por ejemplo, ácido palmitoleico, ácido vaccénico y/o ácido oleico) y combinaciones de cualquiera de los mismos.

Alternativamente, o además, los extensores usados en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción pueden comprender, por ejemplo, un polímero de vinilo que contiene anhídrido y/o un polímero de vinilo que contiene ácido carboxílico. Como se usa en esta descripción, el término "polímero de vinilo" significa cualquier polímero producido por reacciones de adición entre dobles enlaces carbono-carbono. Los polímeros de vinilo que contienen anhídrido se pueden producir a partir de mezclas de monómeros que comprenden un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado tal como, por ejemplo, anhídrido maleico; anhídrido citracónico; anhídrido itacónico; anhídrido aconítico; dianhídrido biciclo[2,2,2]oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico; anhídrido crotonico; anhídrido 1-ciclopenten-1,2-dicarboxílico; anhídrido metacrílico; o combinaciones de cualquiera de los mismos. Los polímeros de vinilo que contienen anhídrido se pueden producir a partir de mezclas de monómeros que comprenden además monómeros etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, estireno y derivados del mismo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, ésteres de (met)acrilato, y similares. Los polímeros de vinilo que contienen anhídrido adecuados para su uso como extensores en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos núm. 4,798,745 en la columna 7, línea 27 a la columna 8, línea 3, y en la columna 10, línea 40 a la columna 12, línea 59.

El polímero de vinilo que contiene ácido carboxílico adecuado para su uso como extensores en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción se puede producir a partir de mezclas de monómeros que comprenden un ácido carboxílico etilénicamente insaturado tal como, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido vinilacético, ácido 2-pentenoico, ácido 3-pentenoico, ácido alilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácidos grasos saturados e insaturados (por ejemplo, ácido palmitoleico, ácido vaccénico y/o ácido oleico), y combinaciones de cualquiera de los mismos. Los polímeros de vinilo que contienen ácido carboxílico se pueden producir a partir de mezclas de monómeros que comprenden además monómeros etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, estireno y sus derivados, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, ésteres de (met)acrilato y similares. Adicionalmente, los polímeros de vinilo que contienen tanto grupos ácido carboxílico como grupos anhídrido de ácido carboxílico pueden usarse como extensores en las composiciones, recubrimientos y procesos descritos en esta descripción. Dicho polímero de vinilo se puede producir a partir de mezclas de monómeros que comprenden tanto un ácido carboxílico etilénicamente insaturado como un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, como se describió anteriormente.

En algunos ejemplos, las composiciones curables pueden comprender (1) el poliol, poliamina, politiol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos y (3) cualquier combinación de un promotor ácido, un activador y/o un extensor, como se describió anteriormente. Además del (1) poliol, poliamina, politiol o policarbamato, o combinaciones de cualquiera de los mismos, (2) el compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o forma multifuncional del mismo, o combinación de los mismos, y (3) cualquier promotor, activador y/o extensor (por ejemplo, un ácido y/o base y/o polímero de vinilo que contiene anhídrido), si está presente, las composiciones curables pueden comprender además materiales adicionales tales como resinas, solventes, diluyentes reactivos, colorantes adicionales, y similares. Como se usa en la presente, "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición de recubrimiento, particularmente cuando se aplica sobre un sustrato y se cura. Un colorante puede adicionarse a la composición de recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal 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 recubrimiento descritas en esta descripción.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos (orgánicos o inorgánicos), colorantes, y tintes, tales aquellos usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la 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 se pueden incorporar al recubrimiento mediante el uso de un vehículo de trituration, tal como un vehículo de trituration acrílico, cuyo uso resultará familiar para personas expertas en la técnica.

Los pigmentos y/o composiciones de pigmento de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona,

antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbón, y mezclas de cualquiera de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" pueden usarse indistintamente. Los colorantes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son solubles en solventes orgánicos y/o agua tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, y quinacridona.

Los tintes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 (disponible de Degussa, Inc.), y CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS (disponibles de Accurate Dispersions Division de Eastman Chemical Company).

Un colorante opcionalmente formulado en las composiciones de recubrimiento también puede comprender una composición o pigmento de efecto especial. Como se usa en la presente, una "composición o pigmento de efectos especiales" se refiere a una composición o pigmento que interactúa con la luz visible para proporcionar un efecto de apariencia diferente, o en adición a, un color continuo que no cambia. Ejemplos de composiciones y pigmentos de efectos especiales incluyen aquellos que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, textura, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo, y/o cambio de color. Ejemplos de composiciones de efectos especiales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, escamas de aluminio, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido, y combinaciones de cualquiera de los mismos.

Otros ejemplos de materiales que pueden formularse en las composiciones curables incluye plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de luz UV, surfactantes, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, solvente y cosolventes, diluyentes reactivos, catalizadores, inhibidores de reacción y otros auxiliares habituales en la industria de la pintura y el recubrimiento.

La invención descrita en esta descripción incluye el uso de las composiciones curables descritas anteriormente. Por ejemplo, un proceso para recubrir un sustrato puede comprender aplicar una primera capa de recubrimiento sobre al menos una porción de un sustrato, aplicar una segunda capa de recubrimiento sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento y curar la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento. El curado de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se puede realizar de forma secuencial o simultánea con o sin etapas intermedias de evaporación instantánea, secado o deshidratación. La primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento se forman a partir de una composición curable que comprende (1) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y (2) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones.

La composición curable, ya sea aplicada como la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento, puede comprender, en cualquier combinación, cualquiera de las características descritas anteriormente. Por ejemplo, el compuesto de vinilo 1,1-diactivado puede comprender un compuesto de metileno dicarbonilo, un compuesto de dihalo vinilo, un compuesto de dihaloalquil vinilo disustituido o un compuesto de cianoacrilato, o una forma multifuncional de cualquiera de los mismos, o una combinación de cualquiera de los mismos. El poliol, poliamina, politol o policarbamato puede comprender una resina polimérica polifuncional o un compuesto monomérico polifuncional o una de sus combinaciones. La composición curable puede incluir un promotor (por ejemplo, un ácido fuerte tal como un ácido sulfónico y/o un heteropoliácido) y/o un activador (por ejemplo, una amina tal como una amina terciaria como DABCO o DMAE/DMEA, o un líquido iónico) y/o un extensor (por ejemplo, un polímero de vinilo que contiene anhídrido).

Como se describió anteriormente, la composición curable no se limita necesariamente al uso exclusivo de un activador. En algunos ejemplos, puede usarse una combinación de un promotor ácido y un compuesto activador en una composición curable. De manera similar, en una composición curable puede usarse una combinación de un compuesto activador y un extensor, o una combinación de los tres. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, la presencia de un promotor ácido, un compuesto activador y/o un extensor en una composición curable puede influir en las propiedades finales del recubrimiento modulando la cinética de curado y/o el alcance de las reacciones de adición de Michael frente a la autopolimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo. En algunos ejemplos, el catalizador ácido puede comprender un "ácido fuerte" como se describió anteriormente y/o ácidos más débiles. Los ácidos más débiles adecuados que pueden formularse en las composiciones curables incluyen, por ejemplo, ácidos débiles inorgánicos y ácidos débiles orgánicos. En este contexto, se define que los ácidos débiles tienen un pKa en el intervalo de -1,3 a 7 en agua a 25 °C. Los ácidos débiles inorgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido sulfámico, ácido fosfórico, ácido hipocloroso, y ácido bórico. Los ácidos orgánicos débiles adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos carboxílicos tales como ácido oxálico, ácido acético, ácido propiónico, ácido octanoico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido benzoico y ácido cítrico.

Como se usan en esta descripción, los términos "cura" y "curado" se refieren a la progresión de una composición curable líquida desde el estado líquido a un estado curado y abarcan el secado físico de las composiciones de curado mediante evaporación del solvente o del portador (*por ejemplo*, composiciones de curado termoplásticas) y/o reticulación química de componentes en las composiciones curables (*por ejemplo*, composiciones de curado

termoendurecibles). Con respecto a esto, el término "curado", como se usa en esta descripción, se refiere a la condición de una composición curable líquida en la que una película o capa formada a partir de la composición curable líquida está al menos fraguada al tacto.

En algunos ejemplos, el curado de la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento puede comprender pulverizar una solución activadora sobre y/o debajo de al menos una porción de la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento. La solución activadora puede comprender un activador (como se describió anteriormente) disuelto o de cualquier otra manera disperso en un portador líquido. La solución activadora puede comprender un compuesto activador tal como un activador de amina (por ejemplo, un compuesto de amina terciaria tal como DABCO o DMAE/DMEA) disuelto en un solvente acuoso u orgánico (por ejemplo, un solvente éster tal como acetato de n-butilo). La solución activadora se puede pulverizar o aplicar de cualquier otra manera sobre un sustrato y la composición curable se puede aplicar sobre la solución activadora preaplicada. Alternativamente, o además, la solución activadora se puede pulverizar o aplicar de cualquier otra manera sobre una capa o película previamente aplicada de la composición curable. La solución activadora puede iniciar reacciones de adición de Michael y/o reacciones de polimerización en la interfaz de la capa o película de composición curable aplicada y puede migrar al interior de la capa o película para iniciar reacciones de curado adicionales.

En algunos ejemplos, el curado de la primera capa de recubrimiento puede iniciarse mediante compuestos activadores presentes en la segunda capa de recubrimiento, o el curado de la segunda capa de recubrimiento puede iniciarse mediante compuestos activadores presentes en la primera capa de recubrimiento. Por ejemplo, la primera capa de recubrimiento puede comprender un compuesto activador, y el curado de la segunda capa de recubrimiento comprende activar una reacción de adición y/o una reacción de polimerización en la segunda capa de recubrimiento con el compuesto activador en la primera capa de recubrimiento. De esta manera, el compuesto activador en la primera capa de recubrimiento puede iniciar reacciones de adición de Michael y/o reacciones de polimerización en la segunda capa de recubrimiento en la interfaz entre las dos capas. El compuesto activador en la primera capa de recubrimiento también puede migrar a través de la interfaz y dentro de la segunda capa de recubrimiento para iniciar reacciones de curado adicionales. En este ejemplo, la composición química de la primera capa de recubrimiento puede ser de manera que el activador no funcione para iniciar la reticulación u otras reacciones de curado en la primera capa de recubrimiento, pero sí inicia la reacción de curado en la segunda capa de recubrimiento tras la aplicación de la segunda capa de recubrimiento sobre y en contacto directo con la primera capa de recubrimiento.

Alternativamente, la segunda capa de recubrimiento puede comprender un compuesto activador, y el curado de la primera capa de recubrimiento comprende activar una reacción de adición y/o una reacción de polimerización en la primera capa de recubrimiento con el compuesto activador en la segunda capa de recubrimiento. De esta manera, el compuesto activador en la segunda capa de recubrimiento puede iniciar reacciones de adición de Michael y/o reacciones de polimerización en la primera capa de recubrimiento en la interfaz entre las dos capas. El compuesto activador en la segunda capa de recubrimiento también puede migrar a través de la interfaz y dentro de la primera capa de recubrimiento para iniciar reacciones de curado adicionales. En este ejemplo, la composición química de la segunda capa de recubrimiento puede ser de manera que el activador no funcione para iniciar la reticulación u otras reacciones de curado en la segunda capa de recubrimiento, pero sí inicia la reacción de curado en la primera capa de recubrimiento tras la aplicación de la segunda capa de recubrimiento sobre y en contacto directo con la primera capa de recubrimiento. El activador presente en la primera capa de recubrimiento o en la segunda capa de recubrimiento que inicia la reticulación u otras reacciones de curado en la otra capa de recubrimiento puede comprender un compuesto activador tal como un activador de amina (por ejemplo, un compuesto de amina terciaria tal como DABCO o DMAE/DMEA).

En algunos ejemplos, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento se pueden aplicar sobre al menos una porción de un sustrato desnudo o un recubrimiento preaplicado (por ejemplo, un recubrimiento de imprimación) mediante el uso de técnicas de aplicación tales como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminado, cepillado, electrorrecubrimiento y similares. Una vez aplicadas, la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se pueden deshidratar y/o curar. Como se describió anteriormente, el curado de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento se puede realizar secuencialmente (es decir, la primera capa de recubrimiento se cura antes de la aplicación de la segunda capa de recubrimiento) o simultáneamente con o sin etapas intermedias de evaporación instantánea, secado o deshidratación. Por ejemplo, la primera capa de recubrimiento se puede aplicar y deshidratar, la segunda capa de recubrimiento se puede aplicar sobre la primera capa de recubrimiento deshidratada y tanto la primera como la segunda capa de recubrimiento se pueden cocer o tratar de cualquier otra manera para curar el sistema multicapa. Las condiciones de curado específicas de las capas de recubrimiento se basarán, al menos en parte, en la formulación química de la composición curable que forma las capas. En algunos ejemplos, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento se pueden deshidratar y/o curar, independientemente o juntas, a temperaturas que varían de temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C a 25 °C) a 500 °C, o cualquier subintervalo incluido en él, por ejemplo, de temperaturas ambiente a 200 °C, de temperaturas ambiente a 150 °C, de temperaturas ambiente a 140 °C, de temperaturas ambiente a 130 °C, de temperaturas ambiente a 120 °C, de temperaturas ambiente a 100 °C de temperaturas ambiente a 90 °C, de temperaturas ambiente a 80 °C, de temperaturas ambiente a 60 °C, o de temperaturas ambiente a 50 °C.

Como se describió anteriormente, los compuestos de vinilo 1,1-diaactivados y/o sus formas multifuncionales pueden

funcionar como agentes de reticulación/curado para resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales. Nuevamente, sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que los grupos vinilo en los compuestos de vinilo 1,1-diactivados y/o las formas multifuncionales de los mismos pueden reaccionar mediante un mecanismo de adición de Michael con los grupos hidroxilo, amino, mercapto y/o carbamato en resinas poliméricas polifuncionales o compuestos monoméricos polifuncionales) y de esta manera forman enlaces covalentes estables. En consecuencia, después del curado, al menos una de la primera capa de recubrimiento curada y/o la segunda capa de recubrimiento curada puede comprender un producto de reacción de adición de (1) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquier del mismo, y (2) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o una forma multifuncional del mismo. El compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o una de sus formas multifuncionales puede comprender un malonato de dialquilmetileno, un malonato de diarilmetileno, una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno, o una forma multifuncional de un malonato de diarilmetileno, o una combinación de cualquiera de los mismos.

El "producto de reacción de adición" se refiere al aducto formado por la reacción de un compuesto de vinilo 1,1'-diactivado y/o su forma multifuncional con un nucleófilo (tal como una amina, tiol o alcohol y/o su forma polimérica). Sin estar vinculado a ninguna teoría, esto puede ser el resultado de una adición del nucleófilo al doble enlace conjugado ("la reacción de adición de Michael"), o del desplazamiento del alcohol del éster de un éster de vinilo 1,1-diactivado con un otro alcohol (una reacción de transesterificación), una amina, un tiol y/o una forma polimérica de los mismos. Por ejemplo, la reacción de una amina puede dar como resultado un producto amida y la reacción con un tiol puede dar como resultado un producto tioéster. Un "producto de adición polimérico" se refiere al producto de la reacción de polimerización, en donde una multitud de reactivos reaccionan repetidamente. Sin estar ligado a ninguna teoría, esto podría realizarse mediante una variedad de mecanismos de reacción, tales como polimerización aniónica, polimerización por condensación, crecimiento de cadena o polimerización radical. Por ejemplo, una amina primaria puede hacer reaccionar malonato de 1,1'-dietilmetileno (DEMM) mediante polimerización aniónica para formar DEMM polimérico.

En algunos ejemplos, después del curado, al menos una de la primera capa de recubrimiento curada y/o la segunda capa de recubrimiento curada puede comprender un producto de reacción de adición de (1) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y (2) malonato de dietilmetileno y una forma multifuncional de malonato de dietilmetileno. La forma multifuncional del malonato de dietilmetileno puede comprender un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol. El aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y el al menos un poliol puede comprender un aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y un diol (por ejemplo, un alcanodiol tal como 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol).

La invención descrita en esta descripción incluye recubrimientos formados a partir de las composiciones curables descritas anteriormente. Por ejemplo, un recubrimiento multicapa puede comprender una primera capa de recubrimiento aplicada sobre al menos una porción de un sustrato, y una segunda capa de recubrimiento aplicada sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento. La primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento pueden comprender un producto de reacción de adición de: (1a) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y (1b) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones. La primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento pueden comprender adicional o alternativamente un producto de la reacción de polimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones.

En ejemplos en los que sólo la primera capa de recubrimiento o la segunda capa de recubrimiento se forman a partir de una composición curable que comprende una resina o compuesto polifuncional y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o una forma multifuncional del mismo, la otra capa de recubrimiento puede ser formado a partir de una composición curable diferente que comprende cualquier formulación útil. Otros tipos de composiciones curables que pueden usarse con las composiciones de recubrimiento descritas en esta descripción para producir recubrimientos multicapa incluyen, por ejemplo, composiciones de recubrimiento a base de poliuretano, composiciones de recubrimiento a base de poliurea, composiciones de recubrimiento a base de acrílico, composiciones de recubrimiento a base de epoxi, composiciones de recubrimiento a base de poliéster, composiciones de recubrimiento a base de poliéter, composiciones de recubrimiento a base de politioéter, composiciones de recubrimiento a base de poliamida, composiciones de recubrimiento a base de policarbonato, composiciones de recubrimiento a base de policarbamato y composiciones de recubrimiento a base de aminoplastos (incluidas composiciones de recubrimiento que comprenden urea-formaldehído y/o resinas de melamina-formaldehído).

Las composiciones de recubrimiento descritas en esta descripción pueden usarse para formar recubrimientos base, recubrimientos superiores, recubrimientos de unión, y similares, en combinación con otras químicas de recubrimiento que forman otras capas de recubrimiento en un sistema de recubrimiento multicapa. Como se usa en esta descripción, el término "recubrimiento de base" se refiere a una capa de recubrimiento que se deposita sobre una imprimación y/o directamente sobre un sustrato, que incluye opcionalmente componentes (tales como pigmentos) que impactan el color y/o proporcionan otro impacto visual. Como se usa en esta descripción, el término "recubrimiento superior" significa una capa de recubrimiento que se deposita sobre otra capa de recubrimiento tal como un recubrimiento base.

Los recubrimientos superiores son a menudo, pero no siempre, "recubrimientos transparentes", que como se usa en esta descripción significa una capa de recubrimiento que es al menos sustancialmente transparente o completamente transparente a visible. Como se usa en esta descripción, el término "sustancialmente transparente" se refiere a un recubrimiento en donde una superficie más allá del recubrimiento es al menos parcialmente visible a simple vista cuando se ve a través del recubrimiento. Como se usa en esta descripción, el término "completamente transparente" se refiere a un recubrimiento en donde una superficie más allá del recubrimiento es completamente visible a simple vista cuando se ve a través del recubrimiento. Se aprecia que el recubrimiento transparente puede comprender colorantes, tales como pigmentos, siempre y cuando los colorantes no interfieran con la transparencia deseada de la capa de recubrimiento transparente. En algunos ejemplos, una capa de recubrimiento transparente está libre de colorantes añadidos tales como pigmentos. Como se usa en esta descripción, el término "recubrimiento de unión" significa una capa de recubrimiento que está ubicada entre otras dos capas de recubrimiento, tal como, por ejemplo, una capa de recubrimiento ubicada entre una capa de recubrimiento base y una capa de recubrimiento superior.

Los recubrimientos multicapa descritos en esta descripción pueden comprender una capa de recubrimiento de imprimación, que puede corresponder a una primera capa de recubrimiento. Como se usa en esta descripción, una "capa de recubrimiento de imprimación" se refiere a recubrimiento inferior que puede depositarse sobre un sustrato para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. La capa de recubrimiento de imprimación puede formarse sobre al menos una porción del sustrato como una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento (por ejemplo, un recubrimiento base) puede formarse sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación. Como tal, el recubrimiento multicapa de la presente invención puede comprender una capa de recubrimiento de imprimación y una o más de una capa de recubrimiento base y una capa de recubrimiento superior.

Una primera capa de recubrimiento que comprende una capa de recubrimiento de imprimación puede formarse a partir de una composición curable que comprende una resina formadora de película, tal como una resina de base catiónica, una resina de base aniónica, y/o cualquiera de las resinas formadoras de películas adicionales descritas anteriormente. La composición curable usada para formar la composición de recubrimiento de imprimación puede incluir un inhibidor de la corrosión, particularmente en formulaciones de recubrimiento destinadas a usarse sobre sustratos metálicos. Como se usa en esta descripción, un "inhibidor de la corrosión" significa que un componente reduce la velocidad o la gravedad de la corrosión de una superficie sobre un sustrato de metal o aleación de metal. Además, la primera capa de recubrimiento puede ser un recubrimiento de brillo directo. Un recubrimiento de brillo directo, en este contexto, se refiere a una capa superior pigmentada que es brillante o tiene un acabado mate.

Un inhibidor de la corrosión puede incluir, pero sin limitarse a, un componente de metal alcalino, un componente de metal alcalinotérreo, un componente de metal de transición, o combinaciones de cualquiera de los mismos. El término "metal alcalino" se refiere a un elemento del Grupo 1 (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) de la tabla periódica de elementos químicos e incluye, por ejemplo, cesio (Cs), francio (Fr), litio (Li), potasio (K), rubidio (Rb), y sodio (Na). El término "metal alcalinotérreo" se refiere a un elemento del Grupo 2 (IUPAC) de la tabla periódica de los elementos químicos e incluye, por ejemplo, bario (Ba), berilio (Be), calcio (Ca), magnesio (Mg), y estroncio (Sr). El término "metal de transición" se refiere a un elemento de los Grupos 3 al 12 (IUPAC) de la tabla periódica de los elementos químicos, e incluye, por ejemplo, titanio (Ti), zirconio (Zr), cromo (Cr), y zinc (Zn), entre varios otros. Ejemplos de componentes inorgánicos que pueden funcionar como inhibidores de la corrosión en las composiciones de recubrimiento de imprimación incluyen óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, fosfato de magnesio, silicato de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de zinc, carbonato de zinc, fosfato de zinc, silicato de zinc, polvo de zinc, y a sus combinaciones.

Los componentes de la composición de recubrimiento de imprimación pueden seleccionarse para formar una composición de recubrimiento electrodepositable. Como se usa en esta descripción, el término "composición de recubrimiento electrodepositable" se refiere a una composición curable que es capaz de depositarse sobre un sustrato conductor de la electricidad bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado. Ejemplos de composiciones de recubrimiento electrodepositables incluyen composiciones de recubrimiento electrodepositables aniónicas y catiónicas, tales como recubrimientos a base de epoxi o poliuretano, tales como los recubrimientos electrodepositables descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,933,056 en la columna 2, línea 48 a la columna 5, línea 53; patente de Estados Unidos núm. 5,530,043 en la columna 1, línea 54 a la columna 4, línea 67; patente de Estados Unidos núm. 5,760,107 en la columna 2, línea 11 a la columna 9, línea 60; y la patente de Estados Unidos núm. 5,820,987 en la columna 3, línea 48 a la columna 10, línea 63. Las composiciones de recubrimiento electrodepositables adecuadas también incluyen aquellas disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc., tales como la serie POWERCRON® de recubrimientos epoxi y acrílicos anódicos y catódicos, ED-6060C, ED-6280, ED-6465, y ED-7000, por ejemplo.

Como se describió anteriormente, una composición de recubrimiento de imprimación se puede depositar como una primera capa de recubrimiento directamente sobre al menos una porción de un sustrato antes de la aplicación de una segunda capa de recubrimiento. Alternativamente, se puede depositar una primera capa de recubrimiento sobre una capa de recubrimiento de imprimación curada donde la primera capa de recubrimiento funciona como una capa de recubrimiento base, y se puede depositar una segunda capa de recubrimiento sobre la primera capa de recubrimiento donde la segunda capa de recubrimiento funciona como una capa de recubrimiento superior o una capa de recubrimiento de unión (cuando se aplica una capa posterior sobre la segunda capa de recubrimiento). Una vez que

se aplica una composición de recubrimiento de imprimación a al menos una porción de un sustrato, la capa de recubrimiento de imprimación se puede deshidratar y/o curar antes de aplicar una capa de recubrimiento superior, ya sea un recubrimiento base o un recubrimiento superior. Una composición de recubrimiento de imprimación puede deshidratarse y/o curarse, por ejemplo, a una temperatura de 175 °C a 205 °C para formar la capa de recubrimiento de imprimación.

Cuando la composición curable descrita en esta descripción se usa para formar una capa de recubrimiento base o una capa de recubrimiento de unión, el recubrimiento multicapa puede comprender una capa de recubrimiento superior formada a partir de una composición de recubrimiento diferente tal como, por ejemplo, una composición de recubrimiento formulada para producir un recubrimiento transparente de poliuretano reticulado con isocianato. Ejemplos adicionales de capas de recubrimiento superior que pueden usarse con el recubrimiento multicapa de la presente invención incluyen aquellas descritas en la patente de Estados Unidos núm. 4,650,718 en la columna 1, línea 62 a la columna 10, línea 16; patente de Estados Unidos núm. 5,814,410 en la columna 2, línea 23 a la columna 9, línea 54; y la patente de Estados Unidos núm. 5,891,981 en la columna 2, línea 22 a la columna 12, línea 37. Las composiciones de recubrimiento del recubrimiento superior adecuadas que pueden usarse para formar una capa de recubrimiento superior sobre las composiciones de recubrimiento descritas en esta descripción también incluyen aquellas disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc. bajo los nombres comerciales NCT®, DIAMOND COAT®, y CERAMICLEAR®.

Como se describió anteriormente, en los recubrimientos multicapa de la presente invención, al menos una de la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento puede comprender un producto de reacción de adición de: (1a) un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y (1b) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones. La primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento pueden comprender adicional o alternativamente un producto de la reacción de polimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones. En la presente descripción, la primera capa de composición curable comprende un compuesto activador, y el curado de la segunda capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la segunda capa de composición curable con el compuesto activador en la primera capa de composición curable; o la segunda capa de composición curable comprende un compuesto activador, y el curado de la primera capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la primera capa de composición curable con el compuesto activador en la segunda capa de composición curable, en donde el compuesto activador comprende una amina terciaria compuesto y/o un líquido iónico. Como se señaló, el compuesto de vinilo 1,1-diactivado puede comprender, por ejemplo, un compuesto de metileno dicarbonilo, un compuesto de dihalo vinilo, un compuesto de vinilo dihaloalquil disustituido o un compuesto de cianoacrilato, o una forma multifuncional de cualquiera de los mismos, o una combinación de cualquiera de los mismos.

En algunos ejemplos del recubrimiento multicapa, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento pueden comprender un producto de reacción de adición de (1) un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y (2) un malonato de dialquilmetileno, un malonato de diarilmetileno, una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno, o una forma multifuncional de un malonato de diarilmetileno, o una combinación de cualquiera de los mismos. Por ejemplo, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento pueden comprender un producto de reacción de adición de (1) un poliol, una poliamina, un politiol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos, y (2) malonato de dietilmetileno y una forma multifuncional de malonato de dietilmetileno. La forma multifuncional de malonato de dietilmetileno puede comprender un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol. El aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y el al menos un poliol puede comprender un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y un diol (por ejemplo, un alcanodiol tal como 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol).

En algunos ejemplos del recubrimiento multicapa, la primera capa de recubrimiento y/o la segunda capa de recubrimiento se pueden formar a partir de una composición curable que incluye un promotor (por ejemplo, un ácido fuerte tal como un ácido sulfónico y/o un heteropoliácido) y/o un extensor (por ejemplo, un polímero de vinilo que contiene anhídrido). En algunos ejemplos, la primera capa de recubrimiento comprende un compuesto activador que activó reacciones de adición en la segunda capa de recubrimiento cuando la segunda capa de recubrimiento se aplicó sobre la primera capa de recubrimiento. En otros ejemplos, la segunda capa de recubrimiento comprende un compuesto activador que activó reacciones de adición en la primera capa de recubrimiento cuando la segunda capa de recubrimiento se aplicó sobre la primera capa de recubrimiento.

En algunos ejemplos, la segunda capa de recubrimiento comprende (1) un producto de reacción de adición de la resina polifuncional o compuesto polifuncional y el compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo, y/o (2) una reacción de polimerización. producto del compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo, y la primera capa de recubrimiento se forma a partir de una composición curable que cura cuando se calienta a una temperatura inferior a 500 °C, inferior a 200 °C, menos de 150 °C, menos de 140 °C, menos de 130 °C, menos de 120 °C, o menos de 100 °C. La composición curable que forma la primera capa de recubrimiento puede comprender, por ejemplo, composiciones de recubrimiento a base de poliuretano, composiciones de recubrimiento a base de poliurea, composiciones de recubrimiento a base de acrílico, composiciones de recubrimiento a base de epoxi,

composiciones de recubrimiento a base de poliéster, composiciones de recubrimiento a base de poliéter, composiciones de recubrimiento a base de politioéter, composiciones de recubrimiento a base de poliamida, composiciones de recubrimiento a base de policarbonato, composiciones de recubrimiento a base de policarbamato y composiciones de recubrimiento a base de aminoplastos (incluidas composiciones de recubrimiento que comprenden resinas de urea-formaldehído y/o melamina-formaldehído). En algunos ejemplos, la primera capa de recubrimiento se forma a partir de una composición curable que no comprende (es decir, está sustancialmente libre de) resina de melamina y condensados de formaldehído. El término "sustancialmente libre", como se usa en esta descripción, significa que los materiales descritos están presentes, en todo caso, en niveles de impurezas incidentales, generalmente menos de 1000 partes por millón (ppm) en peso en base al peso total de la composición curable.

En algunos ejemplos, la primera capa de recubrimiento comprende (1) un producto de reacción de adición de la resina polifuncional o compuesto polifuncional y el compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo, y/o (2) un producto de la reacción de polimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado y/o forma multifuncional del mismo, y la segunda capa de recubrimiento comprende una capa de recubrimiento transparente (por ejemplo, una capa de recubrimiento transparente de poliuretano reticulada con isocianato).

Las composiciones curables se pueden aplicar a una amplia gama de sustratos que incluyen componentes de vehículos y componentes de estructuras independientes tales como edificios, puentes u otras infraestructuras civiles. Los sustratos más específicos incluyen, entre otros, sustratos de automóviles (por ejemplo, paneles de carrocería y otras partes y componentes), sustratos industriales, componentes de aeronaves, componentes de embarcaciones, sustratos de empaque (por ejemplo, latas de alimentos y bebidas), pisos y muebles de madera, prendas de vestir, productos electrónicos (por ejemplo, carcasas y placas de circuitos), vidrio y transparencias, equipos deportivos (por ejemplo, pelotas de golf y similares), electrodomésticos (por ejemplo, lavavajillas, lavadoras de ropa, secadoras de ropa). Los sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen, pero no se limitan a, estaño, acero (que incluye acero electrogalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc-aluminio, acero recubierto con una aleación de zinc-aluminio, y acero laminado en aluminio. Los sustratos no metálicos incluyen polimérico, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, poli(naftalato de etileno), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli(etilentereftalato) (PET), policarbonato, policarbonato acrilonitrilobutadieno estireno (PC/ABS), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, tablero de partículas, tablero de fibra, cemento, concreto, ladrillo, piedra, papel, cartón, textiles, cuero, tanto sintético como natural), compuestos de vidrio o fibra de vidrio, compuestos de fibra de carbono, compuestos de fibras mixtas (por ejemplo, fibra de vidrio y fibra de carbono), y similares. El sustrato puede ser uno que ya haya sido tratado de alguna manera, tal como para impartir un efecto visual y/o de color, un pretratamiento protector u otra capa de recubrimiento de imprimación, u otra capa de recubrimiento, y similares.

La presente invención incluye además un artículo que comprende los recubrimientos multicapa formados a partir de las composiciones curables descritas en esta descripción. Por ejemplo, las composiciones curables de la presente invención también son adecuadas para su uso como recubrimientos para empaques. La aplicación de diversos pretratamientos y recubrimientos al empaque está bien establecida. Dichos tratamientos y/o recubrimientos, por ejemplo, pueden usarse en el caso de las latas de metal, en donde el tratamiento y/o recubrimiento se usa para retardar o inhibir la corrosión, proporcionar un recubrimiento decorativo, proporcionar facilidad de manejo durante el proceso de fabricación, y similares. Pueden aplicarse recubrimientos al interior de tales latas para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del contenedor. Los recubrimientos aplicados al interior de las latas de metal también ayudan a evitar la corrosión en el espacio superior de las latas, que es el área entre la línea de llenado del producto y la tapa de la lata; la corrosión en el espacio superior es particularmente problemática con productos alimenticios que tienen un alto contenido de sal. Los recubrimientos pueden aplicarse también al exterior de las latas de metal. Ciertos recubrimientos de la presente invención son particularmente aplicables para su uso con material de metal enrollado, como el material de metal enrollado del que se hacen los extremos de las latas ("material de extremo de lata"), y se hacen tapas y cierres de los extremos ("material de tapa/cierre"). Dado que los recubrimientos diseñados para usar en el material del extremo de la lata y el material de la tapa/cierre se aplican típicamente antes de cortar y estampar la pieza en el material de metal enrollado, estos son típicamente flexibles y extensibles. Los recubrimientos para las latas sometidas a requisitos de temperatura y/o presión relativamente estrictos también deben ser resistentes al estallido, la corrosión, el rubor y/o las ampollas.

En consecuencia, la presente invención se dirige además a un empaque recubierto al menos en parte con cualquiera de las composiciones curables descritas anteriormente. Un "empaque" es cualquier cosa usada para contener otro artículo, particularmente para el envío desde un punto de fabricación a un consumidor, y para su posterior almacenamiento por parte de un consumidor. Por tanto, un empaque se entenderá como algo que se sella para mantener su contenido libre de deterioro hasta que un consumidor lo abra. Por lo tanto, el presente "empaque" se distingue de un contenedor de almacenamiento o bandeja para hornear en la que un consumidor puede fabricar y/o almacenar alimentos; dicho contenedor solo mantendría la frescura o integridad del alimento por un período relativamente corto.

Un empaque de acuerdo con la presente invención puede estar hecho de metal o no metal, por ejemplo, plástico o laminado, y tener cualquier forma. Un ejemplo de empaque adecuado es un tubo laminado. Otro ejemplo de un

empaques adecuados es una lata de metal. El término "lata de metal" incluye cualquier tipo de lata de metal, contenedor, o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que se selle por el fabricante de alimentos/bebidas para minimizar o eliminar el deterioro de los contenidos hasta que el consumidor abra dicho empaque. Un ejemplo de una lata de metal es una lata de alimento; el término "lata(s) de alimento" se usa en la presente descripción para referirse a latas, contenedores o cualquier tipo de receptáculo o porción de los mismos usados para contener cualquier tipo de alimento y/o bebida. El término "lata(s) de metal" incluye específicamente latas de alimentos y también incluye específicamente "extremos de latas", incluidos los "extremos abiertos E-Z", los cuales están típicamente estampados en el material del extremo de la lata y se usan junto con el empaque de alimentos y bebidas. El término "latas de metal" también incluye específicamente los tapones y/o cierres de metal, tales como los tapones de botellas, los tapones superiores de rosca y las tapas de cualquier tamaño, los tapones de orejas y similares. Las latas de metal también pueden usarse para contener otros artículos, que incluyen, pero no se limitan a, los productos para el cuidado personal, los repelentes de insectos, la pintura en aerosol y cualquier otro compuesto adecuado para su empaque en una lata de aerosol. Las latas pueden incluir "latas de dos piezas" y "latas de tres piezas", así como también latas de una pieza estiradas y planchadas; estas latas de una pieza a menudo encuentran aplicación con productos en aerosol. Los empaques recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, empaques laminados y flexibles, tales como los fabricados de PE, PP, PET y similares. Tal empaque podría contener, por ejemplo, alimentos, pasta de dientes, productos para el cuidado personal y similares. El recubrimiento puede aplicarse al interior y/o al exterior del empaque.

En algunos ejemplos, las composiciones curables preparadas y usadas de acuerdo con la presente invención pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de bisfenol A y compuestos epóxicos derivados del bisfenol A ("BPA"), tal como el diglicidil éter de bisfenol A ("BADGE"). El término "sustancialmente libre" como se usa en este contexto significa que las composiciones de recubrimiento contienen menos de 1000 partes por millón (ppm), "esencialmente libre" significa menos de 100 ppm y "completamente libre" significa menos de 20 partes por billón (ppb) de cualquiera de los compuestos, sus derivados o residuos mencionados anteriormente.

Ejemplos de trabajo

Los siguientes ejemplos de trabajo tienen por objetivo describir con más detalle la invención. Se entiende que la invención descrita en esta descripción no está necesariamente limitada a los ejemplos descritos en esta sección. En particular, las composiciones curables de la descripción pueden tomar diversas formas, incluidos selladores, recubrimientos, adhesivos, encapsulantes y composiciones de encapsulado, como se exponen en algunos de los siguientes ejemplos presentados en la presente descripción.

Ejemplo 1: Una composición curable que comprende un poliol y un compuesto de vinilo 1,1-diacetado.

Se preparó un poliol acrílico al copolimerizar, en por ciento en peso, 22,4 % de ácido isoesteárico, 23,3 % de acrilato de hidroxipropilo, 10,7 % de metacrilato de metilo, 32,4 % de estireno, y 11,2 % de metacrilato de glicidilo. El poliol acrílico se disolvió en xileno a 58,8 % de sólidos en peso. Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diacetado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol). El poliol acrílico, la composición reticulante y una solución activadora (que comprende 5 % de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano en acetato de n-butilo) se combinaron para formar muestras de prueba como se proporciona en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Acrílico Poliol ¹ (g)	Reticulante Composición ² (g)	Relación OH:eno	Solución activadora ³ (g)	Tiempo de gel
A	0	0,2	0,00	0,015	Inmediato
B	1,875	1	0,47	0,015	7 min. 30 s
C	1,875	1	0,47	0,05	5 min.
D	1,875	1	0,47	0,1	1 min. 20 s
E	1,875	1	0,47	0,2	10 s
F	1,875	0,5	0,94	0,02	76 min.
G	1,875	0,5	0,94	0,03	22 min.
H	1,875	0,5	0,94	0,04	17 min.
I	1,875	0,5	0,94	0,05	10 min.
J	1,875	0,5	0,94	0,1	3 min.
K	1,875	0,5	0,94	0,5	1 min. 15 s
L	1,875	0,25	1,89	0,05	> 24 h

M	1,875	0,25	1,89	0,1	> 24 h
N	1,875	0,25	1,89	0,5	> 24 h
O	1,875	0,25	1,89	0,8	> 24 h
P	1,875	0,25	1,89	1,5	> 24 h

¹ Poliál acrílico como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2004/0234698, Ejemplo 4 (Tabla 5, nota al pie 5).

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

³ 5 % en peso de 1,4-diazabicio[2,2,2]octano en acetato de n-butilo.

Cada una de las muestras se combinó en viales de centelleo de 20 mL en el orden de (1) poliál acrílico, (2) solución activadora y (3) composición reticulante, al mezclarse antes y después de la adición de la composición reticulante. El tiempo de gelificación se registró como el tiempo transcurrido después de combinar todos los componentes hasta que la composición no demostró un flujo visualmente observable cuando se invirtió el vial.

En las muestras donde se formó un gel, el gel era visualmente claro y homogéneo, lo que indica una reacción de adición entre los grupos hidroxilo del poliál acrílico cuando estaba presente y los grupos vinilo del malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol. Se observó que el tiempo de gel disminuía a medida que aumentaba la cantidad de solución activadora. También se observó que el tiempo de gelificación aumentaba a medida que aumentaba la relación de grupos hidroxilo a vinilo (relación OH:eno) (es decir, a medida que disminuía la cantidad de composición reticulante).

Los resultados de este Ejemplo 1 indican que se pueden formular composiciones curables basándose en composiciones curables que comprenden un poliál y un compuesto de vinilo 1,1-diacetado.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, sólo con fines ilustrativos): Una composición curable que comprende una poliamina y un compuesto de vinilo 1,1-diacetado.

Se proporcionó una poliéterpoliamina trifuncional que comprende un polioxipropileno terminado en amina primaria. (Jeffamine® T-403, disponible en Huntsman Corporation). Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diacetado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol). La poliéter poliamina y la composición reticulante se combinaron juntas para formar muestras de prueba como se proporciona en la Tabla 2. Cada una de las muestras se combinó en viales de centelleo de 20 mL y se mezclaron. El tiempo de gelificación se registró como el tiempo transcurrido después de combinar todos los componentes hasta que la composición no demostró un flujo visualmente observable cuando se invirtió el vial.

Tabla 2

Muestra	Poliéter Poliamina ¹ (g)	Reticulante Composición ² (g)	Relación NH:eno	Tiempo de gel
A	0,82	2	0,5	< 1 min. ³
B	1,62	2	1	Inmediato
C	2,43	2	1,5	Inmediato
D	2,43	1	3	< 2 min.

¹ Jeffamine® T-403, disponible en Huntsman Corporation.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

³ No se obtuvo gel como se definió anteriormente pero se formó rápidamente un líquido muy viscoso, la viscosidad era tal que se podía observar un flujo muy lento al invertir el vial.

Los geles que se formaron en las Muestras B y C, con relaciones de grupos amina a vinilo (proporción NH:eno) de 1 o 1,5 (ligeramente ricos en amina), eran visualmente claros y homogéneos, lo que indica una reacción de adición entre los grupos amina en la poliéter poliamina y los grupos vinilo sobre el malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol. Los geles que se formaron en las Muestras A y D eran relativamente pobres en aminas y ricos en aminas, respectivamente, y contenían pequeños dominios de gel localizados dentro de un gel global más blando. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, los grupos amina en la poliéter poliamina probablemente pueden funcionar como reactivo en reacciones adicionales con los grupos vinilo y como catalizador para las reacciones de adición y la homopolimerización de la composición reticulante (es decir, polimerización con base catalizada de los grupos vinilo en el malonato de dietilmetileno y el aducto de transesterificación). Las múltiples funciones de los grupos amina (es decir, catalizador de polimerización y grupo funcional reticulable) pueden conducir a geles no homogéneos que comprenden tanto productos de reacción de polimerización como de adición cuando la estequiometría se aleja de la unidad.

Los resultados de este Ejemplo 2 indican que se pueden formular composiciones curables basándose en composiciones curables que comprenden una poliamina y un compuesto de vinilo 1,1-diactívado.

Ejemplo 3: Una composición curable que comprende un politiol y un compuesto de vinilo 1,1-diactívado.

Se proporcionó un politiol tetrafuncional que comprendía tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (THIOCURE® PETMP, disponible en Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co KG). Se proporcionaron dos composiciones reticulantes, cada una que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactívado y una forma multifuncional del mismo: (1) una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol (denominado a continuación como composición reticulante "HD"); y (2) una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol (denominado a continuación como composición reticulante "PD"). El politiol, una composición reticulante HD o PD y, en algunas muestras, una solución activadora (que comprende 5 % de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano en acetato de n-butilo) se combinaron para formar muestras de prueba como proporcionado en la Tabla 3. Cada una de las muestras se combinó en viales de centelleo de 20 mL en el orden de (1) politiol, (2) solución activadora (si se usó) y (3) composición reticulante con mezclado antes (si se usó solución activadora) y después de la adición de la composición reticulante. El tiempo de gelificación se registró como el tiempo transcurrido después de combinar todos los componentes hasta que la composición no demostró un flujo visualmente observable cuando se invirtió el vial.

Tabla 3

Muestra	Politol ¹ (g)	Reticulante Composición ² (tipo / masa (g))	relación de tioqueno	Activador Solución ³ (g)	Tiempo de gel
A*	1,0	PD / 0,2	1,0	0	45 min.
B*	2,0	PD / 1,0	0,5	0	45 min.
C*	1,0	HD / 1,52	0,94	0	> 24 h,
D	1,0	HD / 1,52	0,94	0,015	26 min.
E	1,0	HD / 1,52	0,94	0,05	20 s

¹ Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol (HD), o una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol (PD), como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

³ 5 % en peso de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano en acetato de n-butilo.

* Muestra Comparativa

Además de las mediciones del tiempo de gelificación en vial, se usaron muestras comparativas A y B para formar recubrimientos aplicados sobre sustratos de acero laminado en frío pre-recubiertos con electrorrecubrimiento ED-6060C (electrorrecubrimiento disponible en PPG Industries, Inc., y paneles de sustrato disponibles en forma pre-recubierta de ACT Test Panels LLC). Los recubrimientos se aplicaron mediante extensión sobre el electrorrecubrimiento sobre los paneles de sustrato mediante el uso de un aplicador de madera para obtener un grosor de película seca de 2-4 mil (aproximadamente 50-100 micras).

Se probaron las propiedades de secado y curado de la película de los recubrimientos formados a partir de las muestras comparativas A y B. El tiempo libre de adherencia se midió como la cantidad de tiempo requerida para que una película de recubrimiento aplicada alcance un nivel de sequedad, de manera que al aplicar y eliminar una bola de algodón, no se transfirieran fibras de algodón a la superficie del recubrimiento. La bola de algodón se aplicó de la siguiente manera:

1. Con un panel de sustrato en posición horizontal, sostener una bola de algodón de aproximadamente 7,62 cm [3 pulgadas] arriba y dejar caer la bola de algodón sobre la película de recubrimiento aplicada.
2. Sostener el panel de sustrato con el lado recubierto hacia arriba durante 5 ± 2 segundos con la bola de algodón en contacto con la película de recubrimiento.
3. Después de 5 ± 2 segundos, voltear el lado del recubrimiento del panel de sustrato hacia abajo.
 - a. Si la bola de algodón se cae sin dejar fibras en la película, el recubrimiento está libre de adherencia.
 - b. Si la bola de algodón no se cae o deja fibras, repetir las etapas 1-3 a intervalos de tiempo apropiados (por ejemplo, cada 15 minutos) hasta que el recubrimiento esté libre de adherencia.

También se realizaron pruebas de frotamiento doble con MEK. Las pruebas de frotamiento doble con MEK reportan el número de frotamientos dobles (hacia adelante-y-hacia atrás) hechos a mano, con un trapo empapado en metiletilcetona (MEK), necesarios para disolver el recubrimiento aplicado de manera que el sustrato sea visible. Esta prueba de frotamiento doble con MEK se realizó 1 hora después de lograr un recubrimiento libre de adherencia. Los frotamientos dobles se realizaron hasta un número máximo de 100 y se suspendieron.

Se formó un gel para todas las muestras (comparativas) AE, y los geles eran visualmente claros y homogéneos, lo

que indica una reacción de adición entre los grupos mercapto en el poliotil y los grupos vinilo en el malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno. Igualmente, los recubrimientos formados a partir de las muestras comparativas A y B también eran visualmente claros y homogéneos. La muestra comparativa A tardó 65 minutos y la muestra comparativa B tardó 75 minutos en quedar libre de adherencia después de su aplicación sobre los sustratos de acero preelectrorrecubiertos, y ambos recubrimientos alcanzaron el máximo de 100 frotamientos dobles con MEK según se probó una hora después de lograr un estado libre de adherencia.

Al comparar las muestras comparativas A y C, se observó que con relaciones similares de grupos mercapto a vinilo (relación tiol:eno), el uso de la composición reticulante que comprende un mayor contenido de aducto de transesterificación (es decir, la composición reticulante PD usada en la muestra A) correlacionado con un tiempo de gelificación más rápido. Al comparar las muestras (comparativas) C, D y E, también se observó que el tiempo de gel disminuía a medida que aumentaba la cantidad de solución activadora.

Los resultados de este Ejemplo 3 indican que se pueden formular composiciones de recubrimiento basadas en composiciones curables que comprenden un poliotil y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, sólo con fines ilustrativos): Una composición de recubrimiento que comprende un poliol, un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y un ácido fuerte.

Un poliol acrílico que tiene un peso molecular promedio en peso de 8600 (determinado mediante cromatografía de filtración en gel mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 equipado con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min⁻¹, y para la separación se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300x7,5 mm) y un peso equivalente de hidroxilo de 438 gramos/equivalente (determinado por valoración con exceso de anhídrido acético, seguido de retrovaloración con un estándar solución de hidróxido de potasio) se preparó al polimerizar los siguientes monómeros (pbw = partes en peso): 140 pbw de acrilato de hidroxipropilo, 70 pbw de estireno, 66,5 pbw de acrilato de butilo, 64,7 pbw de metacrilato de butilo, 7 pbw de ácido acrílico glacial, y 1,75 pbw de metacrilato de metilo. El poliol acrílico se disolvió hasta un 67 % de sólidos en peso en una mezcla de solvente ShellSol A100 (un solvente hidrocarbonado predominantemente aromático C9 disponible en Shell Chemicals) y acetato de monometiléter de propilenglicol (acetato PM disponible en Eastman Chemical Company). Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol). El poliol acrílico, la composición reticulante y un promotor ácido fuerte (ácido fosfotúngstico) se combinaron juntos en las cantidades proporcionadas en la Tabla 4 para formar una composición de recubrimiento.

Tabla 4

Componente	Parte en peso (gramos)
Poliol acrílico ¹	52,9
Composición del reticulante ²	42,1
Ácido fosfotúngstico	5

¹ Poliol acrílico con Mw de 8600, peso equivalente de hidroxilo de 438 g/eq., 67 % de sólidos en solvente de acetato A100/PM.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

Se preparó un recubrimiento multicapa al aplicar la composición de recubrimiento que se muestra en la Tabla 4 sobre un sustrato de acero pre-recubierto con electrorrecubrimiento ED-6465 (electrorrecubrimiento disponible en PPG Industries, Inc., y paneles de sustrato disponibles en forma pre-recubierta de ACT Test Panels LLC). Los componentes de la composición de recubrimiento se mezclaron entre sí en un vial a temperatura ambiente y luego se aplicaron mediante extracción sobre el electrorrecubrimiento sobre los paneles de sustrato mediante el uso de una barra de extracción con un espacio de 76,2 µm [3 mil]. El panel recubierto se dejó evaporar durante 7 minutos en condiciones ambientales y se coció durante 30 minutos a 140 °C. El recubrimiento resultante era resistente a los solventes, como lo indica el hecho de haber sobrevivido a 100 frotamientos dobles con MEK. El recubrimiento era visualmente homogéneo y brillante. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que el ácido fuerte inorgánico facilitó una reacción de adición entre los grupos hidroxilo del poliol acrílico y los grupos vinilo del malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, sólo con fines ilustrativos): Una composición de recubrimiento que comprende un policarbamato, un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, y un ácido fuerte.

Un policarbamato de poliéster que tiene un peso molecular promedio en peso de 2200 (determinado mediante cromatografía de filtración en gel mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 equipado con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min⁻¹, y se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300x7,5 mm) para la separación) y se preparó un peso

equivalente combinado de carbamato/hidroxilo de 413 gramos/equivalente como se describe en el Ejemplo 3 de la patente de Estados Unidos núm. 6,228,953 B1. El policarbamato de poliéster se disolvió hasta un 66 % de sólidos en peso en una mezcla de Dowanol PM (éter glicólico disponible en The Dow Chemical Company), acetato de propilenglicol monometil éter (acetato PM disponible en Eastman Chemical Company), solvente ShellSol A100 (un solvente predominantemente C9 solvente de hidrocarburo aromático disponible en Shell Chemicals) y xileno en una relación de 12,7 : 13,3 : 7,4 : 0,6, en peso. Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol). El policarbamato de poliéster, la composición reticulante y un promotor ácido fuerte (ácido dodecilbencenosulfónico) se combinaron juntos en las cantidades proporcionadas en la Tabla 5 para formar una composición de recubrimiento.

Tabla 5

Componente	Parte en peso (gramos)
Policarbamato de poliéster ¹	51,5
Composición del reticulante ²	43,5
Ácido dodecilbencenosulfónico	5

¹ Poliéster con Mw de 2300, funcionalidad hidroxilo y carbamato, peso equivalente combinado de 413 g/eq., 66 % de sólidos en Dowanol PM/PM solvente de acetato/A100/xileno.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

Se preparó un recubrimiento multicapa al aplicar la composición de recubrimiento que se muestra en la Tabla 5 sobre un sustrato de acero pre-recubierto con electrorrecubrimiento ED-6465 (electrorrecubrimiento disponible en PPG Industries, Inc., y paneles de sustrato disponibles en forma pre-recubierta de ACT Test Panels LLC). Los componentes de la composición de recubrimiento se mezclaron entre sí en un vial a temperatura ambiente y luego se aplicaron mediante extracción sobre el electrorrecubrimiento sobre los paneles de sustrato mediante el uso de una barra de extracción con un espacio de 76,2 µm [3 mil]. El panel recubierto se dejó evaporar durante 7 minutos en condiciones ambientales y se coció durante 30 minutos a 140 °C. El recubrimiento resultante era resistente a los solventes, como lo indica el hecho de haber sobrevivido a 100 frotamientos dobles con MEK. El recubrimiento era visualmente homogéneo y brillante. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que el ácido orgánico fuerte facilitó una reacción de adición entre los grupos carbamato y los grupos hidroxilo en el policarbamato de poliéster y los grupos vinilo en el malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, sólo con fines ilustrativos): Una composición curable que comprende un politiol, un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, y un ácido fuerte.

Se proporcionó un politiol tetrafuncional que comprendía tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (THIOCURE® PETMP, disponible en Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co KG). Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol). El politiol, la composición reticulante y un promotor ácido fuerte (ácido metanosulfónico) se combinaron juntos en las cantidades proporcionadas en la Tabla 6 para formar una composición curable.

Tabla 6

Componente	Parte en peso (gramos)
Politiol ¹	57
Composición del reticulante ²	41
Ácido metanosulfónico	2

¹ Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

En condiciones ambientales, se añadió el ácido metanosulfónico a un vial de vidrio de 20 mL que contenía la composición reticulante. El vial se agitó durante varios minutos. Luego se añadió el politiol, inmediatamente se agitó con un aplicador de madera y luego se agitó. En cuestión de segundos, el vial estaba caliente al tacto, la viscosidad de la mezcla aumentó rápidamente y se formó un gel homogéneo en 5 minutos. La homogeneidad del gel resultante indicó la aparición de reacciones de adición entre los grupos mercapto del politiol y los grupos vinilo del malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol.

Se repitió el Ejemplo 6 sin la adición del ácido metanosulfónico para comparación. El politiol y la composición reticulante se combinaron juntos en las cantidades proporcionadas en la Tabla 7.

Tabla 7

Componente	Parte en peso (gramos)
Thiocure PETMP ¹	58
Reticulante de pentanodiol DEMM ²	42

¹ Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

En condiciones ambientales, se añadió el politol a un vial de vidrio de 20 mL que contenía la composición reticulante. El vial se agitó durante varios minutos. No se observó exotermia por la mezcla de los dos reactivos. La viscosidad de la mezcla aumentó constantemente durante el transcurso de 3 horas lo que resultó en un gel homogéneo. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree que el ácido orgánico fuerte facilitó una reacción de adición entre los grupos mercapto del politol y los grupos vinilo del malonato de dietilmetileno y/o el aducto de transesterificación del malonato de dietilmetileno y 1,5-pentanodiol. Se cree que esta reacción de adición ocurre sin el promotor ácido fuerte, pero a una velocidad de reacción más lenta.

Ejemplo 7: Una composición de recubrimiento que comprende un poliol y un compuesto de vinilo 1,1-diactivado.

Se preparó un poliol acrílico al copolimerizar, en por ciento en peso, 22,4 % de ácido isoesteárico, 23,3 % de acrilato de hidroxipropilo, 10,7 % de metacrilato de metilo, 32,4 % de estireno, y 11,2 % de metacrilato de glicidilo. El poliol acrílico se disolvió en xileno a 58,8 % de sólidos en peso. Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol). El poliol acrílico y la composición reticulante se combinaron juntos en condiciones ambientales en las cantidades proporcionadas en la Tabla 8 para formar una composición de recubrimiento.

Tabla 8

Componente	Parte en peso (gramos)
Poliol acrílico ¹	79
Reticulante de hexanodiol DEMM ²	21

¹ Polioli acrílico como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2004/0234698, Ejemplo 4 (Tabla 5, Nota al pie 5).

² Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

Se preparó un recubrimiento multicapa al aplicar la composición de recubrimiento que se muestra en la Tabla 8 sobre un sustrato de acero pre-recubierto con electrorrecubrimiento ED-6060C (electrorrecubrimiento disponible en PPG Industries, Inc., y paneles de sustrato disponibles en forma pre-recubierta de ACT Test Panels LLC). Los componentes de la composición de recubrimiento se mezclaron entre sí en un vial a temperatura ambiente y luego se aplicaron mediante extracción sobre el electrorrecubrimiento sobre los paneles de sustrato mediante el uso de una barra de extracción con un espacio de 76,2 µm [3 mil]. Luego se aplicaron por pulverización 8 g de una solución activadora de 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octano (DABCO) en acetato de n-butilo (solución al 0,3 % en peso) sobre la película de recubrimiento mediante el uso de un SATA Jet 4000 B HVLP con tobera de 1,3 mm a 68,9 kPa [10 psi]. La película de recubrimiento curada resultante quedó libre de adherencia en 25 minutos, medido por el tiempo desde la pulverización de la solución activadora en la que una bola de algodón no deja fibras cuando se aplica sobre la superficie de la película de recubrimiento aplicada como se describe anteriormente en el Ejemplo 3.

Ejemplo 8: Composiciones curables que comprenden un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y un activador líquido iónico, opcionalmente un politol, y opcionalmente un extensor.

Se proporcionó una composición reticulante que comprende un compuesto de vinilo 1,1-diactivado y una forma multifuncional del mismo (una combinación de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol). Se proporcionó un líquido iónico que comprendía un ftalato de alquilimidazolinio. Se proporcionó un politol tetrafuncional que comprendía tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. Se proporcionó un extensor que comprendía un polímero de vinilo preparado mediante el uso de un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado. La composición reticulante (o malonato de dietilmetileno sin reaccionar), el líquido iónico, el politol y el extensor se combinaron juntos en las cantidades proporcionadas en la Tabla 9 para formar composiciones curables.

Tabla 9

Muestra	Reticulante Composición ¹ (g)	DEMM ² (g)	Iónico Líquido ³ (g)	Politiol ⁴ (g)	Extensor ⁵ (g)
A	---	2,0	0,03	---	---
B	2,0	---	0,04	---	---
C	---	2,0	0,07	---	1,00
D	2,0	---	0,09	---	0,50
E*	2,0	---	---	1,39	---
F	2,0	---	0,02	1,39	---
G	2,0	---	0,07	1,39	1,00

¹ Una mezcla de malonato de dietilmetileno y un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y 1,6-hexanodiol, como se describe en la publicación de Estados Unidos núm. 2014/0329980.

² Malonato de dietilmetileno sin reaccionar (monomérico).

³ Un ftalato de alquilimidazolinio, disponible como IL-002 de Sanyo Chemical Industries, Ltd.

⁴ Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, disponible como THIOCURE® PETMP, disponible de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co KG.

⁵ Ejemplo 1 en la patente de Estados Unidos núm. 4,798,745, columna 10, línea 40-columna 11, línea 22.

* Muestra Comparativa

Los componentes de las composiciones curables enumeradas en la Tabla 9 se mezclaron entre sí en viales a temperatura ambiente. Las composiciones curables se evaluaron en cuanto al tiempo de gelificación, y las formulaciones seleccionadas se evaluaron en cuanto a las propiedades de secado y curado de la película de recubrimiento (tiempo libre de adherencia) y la resistencia a los solventes (prueba de frotamiento doble con MEK). El tiempo de gel se midió como el tiempo transcurrido después de combinar todos los ingredientes hasta que la composición no demuestra un flujo visualmente observable cuando se invierte el vial que contiene la composición.

Se prepararon películas de recubrimiento al aplicar las composiciones curables enumeradas en la Tabla 9 sobre paneles de sustrato de acero laminado en frío de 10,16 cm por 30,18 cm pre-recubiertos con electrorrecubrimiento ED-6060 (electrorrecubrimiento disponible en PPG Industries, Inc., y paneles de sustrato disponibles en forma pre-recubierta de ACT Test Panels LLC). Los recubrimientos se aplicaron inmediatamente después de mezclarlos mediante extensión sobre el electrorrecubrimiento sobre los paneles de sustrato mediante el uso de una barra de extensión con un espacio de 2-4 mil (50-102 micrómetros). El tiempo libre de adherencia se midió como la cantidad de tiempo requerida para que un recubrimiento alcance un nivel de sequedad, de manera que al aplicar y eliminar una bola de algodón, no se transfieran fibras de algodón a la superficie del recubrimiento. Los frotamientos dobles con MEK (MEK DR) se informan como el número de frotamientos dobles realizados a mano con un trapo empapado en metiletilcetona necesarios para disolver el recubrimiento de manera que el sustrato sea visible, hasta un número máximo de 100 MEK DR. El tiempo de gel, el tiempo libre de adherencia y los resultados de MEK DR se informan en la Tabla 10.

Tabla 10

Muestra	Tiempo de gel	Tiempo libre de adherencia (temperatura ambiente)	Tiempo libre de adherencia (después de hornear a 60 °C)	MEK DR
A	3 min.	3 min.	---	---
B	6 min.	7 min.	---	---
C	> 1 hora	> 1 hora	0 min.	0
D	30 min.	---	0 min.	100
E*	3 horas	> 3 horas	---	---
F	< 1 min.	---	---	---
G	10 min.	> 1 hora	---	---

*Muestra Comparativa

El tiempo de gel y el tiempo libre de adherencia de las Muestras A y B muestran que el líquido iónico fue efectivo para polimerizar el DEMM y la composición reticulante tanto en el vial como en una película de recubrimiento aplicada sobre un panel. Cabe señalar que el corto tiempo de gelificación y el tiempo libre de adherencia de las Muestras A y B indican una rápida polimerización del DEMM o del reticulante DEMM. La Muestra C era similar a la Muestra A pero comprendía además el diluyente, que proporcionaba un tiempo de gelificación más largo y un tiempo libre de adherencia en condiciones ambientales. Tras un breve horneado (60 °C durante 10 minutos), la Muestra C formó un recubrimiento libre de adherencia, pero no sobrevivió a ningún MEK DR, lo cual no fue sorprendente porque se cree que el producto

de la reacción es un polímero lineal no reticulado formado a partir de la polimerización aniónica del monómero DEMM. La Muestra D era similar a la Muestra B pero comprendía además el diluyente, que proporcionaba un tiempo de gelificación más largo y un tiempo libre de adherencia en condiciones ambientales. Tras un breve horneado (60 °C durante 10 minutos), la Muestra D formó un recubrimiento libre de adherencia que sobrevivió a 100 MEK DR, lo que indica que formó un recubrimiento reticulado resistente a solventes.

La Muestra Comparativa E, que no contenía líquido iónico, mostró una reacción relativamente lenta de la composición reticulante y el politiol como lo indica el largo tiempo de gelificación y el tiempo libre de adherencia. La Muestra F, que era similar a la Muestra Comparativa E pero contenía líquido iónico añadido, mostró una reacción sustancialmente más rápida como lo indica el tiempo de gel inferior a un minuto. De hecho, la reacción de la Muestra F tras el mezclado inicial fue tan rápida que no fue posible aplicar la composición como una película de recubrimiento sobre un panel de sustrato antes de que la composición fuera demasiado viscosa para aplicarse. La Muestra G era similar a la Muestra F pero comprendía además extensor añadido. La adición del extensor dio como resultado un tiempo de gel intermedio de 10 minutos, en comparación con más de 3 horas para la Muestra Comparativa E y menos de un minuto para la Muestra F, lo que proporciona una vida útil más práctica para la composición.

Estos ejemplos demuestran la utilidad del líquido iónico para activar el curado de compuestos de vinilo 1,1-diactivados y formas multifuncionales de los mismos, solos o en combinación con materiales polifuncionales tales como polioles, poliaminas, politioles y/o policarbamatos. También se demostró el uso de un extensor para controlar la velocidad de reacción, de esta manera se proporciona control sobre la vida útil y la respuesta de curado, y se facilitan tiempos de gel más prolongados que extienden el tiempo de aplicación que se puede usar de las composiciones al mantener al mismo tiempo una cinética de curado razonablemente rápida.

En esta descripción se describen diversos rasgos y características para proporcionar una comprensión de la composición, estructura, producción, función y/u operación de la invención, que incluye las composiciones, recubrimientos y procesos descritos. Se entiende que los diversos rasgos y características de la invención descritas en esta descripción se pueden combinar de cualquier manera adecuada, independientemente de si dichos rasgos y características se describen expresamente en combinación en esta descripción. Los inventores y el solicitante tienen la intención expresa de que tales combinaciones de rasgos y características se incluyan dentro del alcance de la invención descrita en esta descripción. Como tal, las reivindicaciones pueden modificarse para enumerar, en cualquier combinación, cualquier rasgo y característica descrita expresa o inherentemente en esta descripción, o de cualquier otra manera expresa o inherentemente soportada por ella.

Cualquier intervalo numérico mencionado en esta descripción describe todos los subintervalos de la misma precisión numérica (es decir, que tienen el mismo número de dígitos especificados) incluidos dentro del intervalo mencionado. Por ejemplo, un intervalo recitado de "1,0 a 10,0" describe todos los subintervalos entre (e incluye) el valor mínimo recitado de 1,0 y el valor máximo recitado de 10,0, tal como, por ejemplo, "2,4 a 7,6", incluso si el intervalo de "2,4 a 7,6" no se menciona expresamente en el texto de la descripción. Además, a menos que se especifique expresamente o el contexto lo requiera de cualquier otra manera, todos los parámetros numéricos descritos en esta descripción (como los que expresan valores, intervalos, cantidades, porcentajes, y similares) pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "acerca de", incluso si la palabra "acerca de" no aparece expresamente antes de un número. Adicionalmente, los parámetros numéricos descritos en esta descripción deben interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados, la precisión numérica y aplicar técnicas de redondeo ordinarias. También se entiende que los parámetros numéricos descritos en esta descripción necesariamente poseerán la característica de variabilidad inherente de las técnicas de medición subyacentes usadas para determinar el valor numérico del parámetro.

La invención descrita en esta descripción puede comprender, consistir en o consistir esencialmente en las diversas funciones y características descritas en esta descripción. Los términos "comprender" (y cualquier forma de comprender, tal como "comprende" y "que comprende"), "tener" (y cualquier forma de tener, tal como "tiene" y "que tiene"), "incluir" (y cualquier forma de incluir, tal como "incluye" y "que incluye") y "contener" (y cualquier forma de contener, tal como "contiene" y "que contiene") son verbos de enlace de extremo abierto. Por tanto, una composición, recubrimiento o proceso que "comprende", "tiene", "incluye" o "contiene" una o más funciones y/o características posee esas una o más funciones y/o características, pero no se limita a que posea sólo esas una o más funciones y/o características. Igualmente, un elemento de una composición, recubrimiento o proceso que "comprende", "tiene", "incluye" o "contiene" una o más funciones y/o características posee esas una o más funciones y/o características, pero no se limita a poseer solo esas una o más funciones y/o características, y puede poseer funciones y/o características adicionales.

Los artículos gramaticales "un", "una" y "el", tal como se usan en esta descripción, incluidas las reivindicaciones, pretenden incluir "al menos uno" o "uno o más", a menos que se indique de otra forma. Por tanto, los artículos se usan en esta descripción para referirse a uno o más de uno (es decir, a "al menos uno") de los objetos gramaticales del artículo. A manera de ejemplo, "un componente" significa uno o más componentes y, por tanto, posiblemente, se contempla y puede emplearse o usarse más de un componente en una implementación de las composiciones, recubrimientos y procesos descritos. Sin embargo, se entiende que el uso de los términos "al menos uno" o "uno o más" en algunos casos, pero no en otros, no dará lugar a ninguna interpretación cuando la falta de uso de los términos limite los objetos de los artículos gramaticales "a", "un", y "el" a solo uno. Además, el uso de un sustantivo en singular

incluye el plural, y el uso de un sustantivo en plural incluye el singular, a menos que el contexto del uso lo requiera de cualquier otra manera.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende:

un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones, y un compuesto activador, en donde el compuesto activador comprende una amina terciaria y/o un líquido iónico.

2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de vinilo 1,1-diactivado comprende un compuesto de metileno dicarbonilo, un compuesto de dihalo vinilo, un compuesto de dihaloalquil vinilo disustituido o un compuesto de cianoacrilato, o una forma multifuncional de cualquiera de los mismos, o una combinación de cualquiera de los mismos, en donde el compuesto de vinilo 1,1-diactivado comprende preferentemente:

un malonato de dialquilmetileno; un malonato de diarilmetileno; una forma multifuncional de un malonato de dialquilmetileno; o una forma multifuncional de un malonato de diarilmetileno; o una combinación de cualquiera de los mismos,

y con mayor preferencia comprende:

malonato de dietilmetileno; y una forma multifuncional de malonato de dietilmetileno que comprende un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol, en donde el aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol comprende preferentemente un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y un diol, en donde el diol comprende preferentemente un alcanodiol y en donde el alcanodiol comprende preferentemente 1,5-pentanodiol y/o 1,6-hexanodiol.

3. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además un ácido fuerte y/o un promotor ácido, en donde el ácido fuerte comprende preferentemente un ácido sulfónico y/o un heteropoliácido.

4. La composición curable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un extensor, el extensor comprende preferentemente un polímero de vinilo que contiene anhídrido, en donde el polímero de vinilo que contiene anhídrido comprende preferentemente residuos de monómero de anhídrido maleico.

5. Una composición curable multicapa que comprende:

una primera capa de composición curable aplicada sobre al menos una porción de un sustrato; y una segunda capa de composición curable aplicada sobre al menos una porción de la primera capa de composición curable; en donde la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable comprende uno o más de:

(1) un producto de reacción de adición de:

(1a) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y (1b) un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones; y/o

(2) un producto de la reacción de polimerización del compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones,

en donde:

(i) la primera capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la segunda capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la segunda capa de composición curable con el compuesto activador en la primera capa de composición curable; o (ii) la segunda capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la primera capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la primera capa de composición curable con el compuesto activador en la segunda capa de composición curable,

en donde el compuesto activador comprende un compuesto de amina terciaria y/o un líquido iónico.

6. La composición curable multicapa de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable se forman a partir de una composición curable que comprende un ácido fuerte, en donde el ácido fuerte comprende preferentemente un ácido sulfónico y/o un heteropoliácido.

7. La composición curable multicapa de acuerdo con la reivindicación 5 o reivindicación 6, que comprende además un extensor que comprende un polímero de vinilo que contiene anhídrido en la primera y/o segunda capa.

8. La composición curable multicapa de acuerdo con la reivindicación de cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en donde la primera capa de composición curable se forma a partir de una composición curable que cura cuando se calienta a una temperatura inferior a 500 °C; y en donde la segunda capa de composición curable comprende (1) el producto de reacción de adición y/o (2) el producto de la reacción de polimerización.

9. La composición curable multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde la composición curable que forma la primera capa de composición curable está sustancialmente libre de resina de melamina y condensados de formaldehído y/o en donde la segunda capa de composición curable comprende una capa de recubrimiento transparente.

10. Un proceso para recubrir un sustrato que comprende:

aplicar una primera capa de composición curable sobre al menos una porción de un sustrato;
aplicar una segunda capa de composición curable sobre al menos una porción de la primera capa de composición curable; y
curar la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable;
en donde la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable se forman a partir de una composición curable que comprende:

un poliol, una poliamina, politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y
un compuesto de vinilo 1,1-diactivado, o una forma multifuncional del mismo, o una de sus combinaciones,

en donde el curado de la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable comprende pulverizar una solución activadora sobre y/o debajo de al menos una porción de la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable; y/o

en donde:

(i) la primera capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la segunda capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la segunda capa de composición curable con el compuesto activador en la primera capa de composición curable; o

(ii) la segunda capa de composición curable comprende un compuesto activador, y en donde el curado de la primera capa de composición curable comprende activar una reacción de adición en la primera capa de composición curable con el compuesto activador en la segunda capa de composición curable,
en donde el compuesto activador comprende un compuesto de amina terciaria y/o un líquido iónico.

11. La composición curable multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 5-9 o el proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el compuesto de vinilo 1,1-diactivado comprende un compuesto de metileno dicarbonilo, un compuesto de dihalo vinilo, un compuesto de dihaloalquil vinilo disustituido, o un compuesto de cianoacrilato, o una forma multifuncional de cualquiera de los mismos, o una combinación de cualquiera de los mismos; y/o
en donde el compuesto activador comprende 2-(dimetilamino)etanol y/o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde la solución activadora comprende un activador de amina, en donde el activador de amina comprende preferentemente 2-(dimetilamino)etanol y/o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

13. La composición curable multicapa o el proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una de la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable, cuando está curada, comprende un producto de reacción de adición de:

(1a) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos;
y
(1b) un malonato de dialquilmetileno, un malonato de diarilmetileno, una forma multifuncional de un

malonato de dialquilmetileno, o una forma multifuncional de un malonato de diarilmetileno, o una combinación de cualquiera de los mismos,

preferentemente, en donde la primera capa de composición curable y/o la segunda capa de composición curable comprenden un producto de reacción de adición de:

(1a) un poliol, una poliamina, un politol o un policarbamato, o una combinación de cualquiera de los mismos; y

(1b) malonato de dietilmetileno y una forma multifuncional de malonato de dietilmetileno, en donde la forma multifuncional de malonato de dietilmetileno comprende un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol, en donde el aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y al menos un poliol comprende preferentemente un aducto de transesterificación de malonato de dietilmetileno y un diol.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en donde la composición curable comprende además un ácido fuerte, en donde el ácido fuerte comprende preferentemente un ácido sulfónico y/o un heteropoliácido, y/o en donde la composición curable comprende además un extensor que comprende un polímero de vinilo que contiene anhídrido.

15. Un artículo que comprende la composición curable de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, 11, o 13 depositada sobre una superficie del artículo, en donde el artículo comprende preferentemente un componente de vehículo o un componente de una estructura independiente.