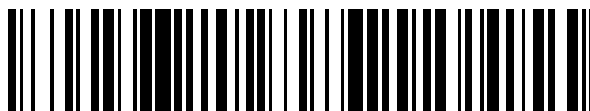


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 396**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012** **E 15188769 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017** **EP 2995636**

54 Título: **Una composición para su uso en un proceso para la preparación de una composición reticulable por RMA**

30 Prioridad:

**07.10.2011 EP 11184439**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;  
BUSER, ANTONIUS JOHANNES WILHELMUS;  
ELFRINK, PETRUS JOHANNES MARIA DAVID;  
THYS, FERRY LUDOVICUS y  
DE WOLF, ELWIN ALOYSIUS CORNELIUS  
ADRIANUS**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María**

ES 2 639 396 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

Una composición para su uso en un proceso para la preparación de una composición reticulable por RMA

- 5 La presente invención se refiere a una composición para su uso en un proceso para la preparación de una composición reticulable por RMA que puede reticularse mediante la reacción de adición de Michael real (RMA) en la que un componente con al menos 2 grupos insaturados activados (a continuación en el presente documento también denominado el aceptor de la RMA) y un componente con al menos 2 protones ácidos C-H en grupos metino o metileno activados (a continuación en el presente documento también denominado el donador de la RMA) reaccionan y se reticulan entre sí en presencia de un catalizador de base fuerte.

- La química de la RMA puede ajustarse para dar composiciones de curado muy rápido (también a temperaturas de curado inferiores) en composiciones de recubrimiento a tiempos de empleo útil aceptables o buenos y buenas propiedades de material, lo que hace que esta química sea muy interesante como base para composiciones de recubrimiento. Los detalles de composiciones reticulables mediante la RMA que usan un catalizador de reticulación de base latente se describen en la solicitud no prepublicada PCT/EP2011/055463 que se incorpora por la presente por referencia.

- La adición de Michael real se activa mediante bases fuertes, pero también se inhibe por la presencia de especies ácidas que consumirán estos catalizadores básicos. Ajustando la reactividad de sistemas de recubrimiento en vista de lograr un deseable perfil de secado, existen diversos requisitos a equilibrar. El perfil de secado (también denominado el perfil de reacción o el perfil de curado) es el progreso de la reacción de reticulación en función del tiempo. Se requiere que el perfil de secado permita el desarrollo de propiedades mecánicas tan rápido como sea posible, para ayudar a la productividad del agente de recubrimiento. Además también se requiere que tenga un perfil de secado que sea robusto, es decir, la reactividad (y por tanto el perfil de secado resultante) no está fuertemente influenciado por niveles bajos accidentales de contaminantes ácidos que están presentes.

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

- Los requerimientos descritos son hasta cierto punto opuestos entre sí. Para un perfil de curado rápido, pero también una gran robustez frente a contaminantes ácidos accidentales se prefieren altos niveles de catalizador, mientras que al mismo tiempo tales niveles altos de catalizadores pueden influenciar negativamente el desarrollo de aspecto y dureza de superficie. El objeto de la invención es proporcionar una composición reticulable mediante la RMA que proporciona un mejor equilibrio en estos requerimientos aparentemente opuestos en particular en composiciones reticulables que tienen un alto contenido en sólidos.

- También se desean composiciones reticulables que pueden curarse de manera sencilla en condiciones ambientales al contrario que, por ejemplo, composiciones que comprenden catalizadores de amina fotolantes, conocidos a partir de T. Jung et al Farbe y Lacke, octubre de 2003. Tales catalizadores de amina fotolantes que no generan una base fuerte con radiación de UV, no son adecuados para el recubrimiento de sustratos irregulares más complejos en los que la luz visible o UV no puede alcanzar partes de las superficies o para sistemas altamente pigmentados.

- De acuerdo con la invención se proporciona una composición reticulable mediante la RMA para producir capas de recubrimiento gruesas que comprenden al menos un componente reticulable que comprende componentes reactivos A y B comprendiendo cada uno al menos 2 grupos reactivos en la que los al menos 2 grupos reactivos de componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados (*el grupo donador de la RMA*), y los al menos 2 grupos reactivos de componente B son grupos insaturados activados (C=C) (*el grupo aceptor de la RMA*), para lograr la reticulación mediante la reacción de adición de Michael real (RMA), comprendiendo además dicha composición un catalizador de base (C), un componente (D) que contiene grupos X-H que también es un donador de la adición de Michael que puede reaccionar con el componente B bajo la acción de catalizador C, en la que X es C, N, P, O o S y un componente (E) de control del descolgamiento.

En una composición reticulable preferida de acuerdo con la invención los grupos aceptares de la RMA B son grupos acrílico y preferiblemente los grupos donadores de la RMA A son predominantemente grupos malonato.

- 5 Los inventores han encontrado que usando componente D que contiene grupos X-H tal como se describe en una composición reticulable catalizada por la RMA, es posible crear un perfil de reactividad que comprende un tiempo de inducción inicial de velocidad de reacción disminuida directamente después de la aplicación y activación del sistema, seguido de un aumento relativo de reactividad en fases posteriores. Este tiempo de inducción puede ajustarse, para permitir un "tiempo abierto", el periodo que permite que escapen flujo y disolvente y burbujas de aire atrapadas. El
- 10 tiempo de inducción permite una cantidad significativamente mayor de flujo y nivelación del sistema, evitando defectos de superficie que pueden resultar de un curado muy rápido sin estos aditivos, y mejor acumulación de dureza debido a un atrapamiento de disolvente reducido, mientras que todavía se beneficia del potencial completo de los catalizadores más allá de este tiempo de inducción, creando así una aceleración de la reacción en fases posteriores para completar la reticulación a una velocidad mayor que se encontraría si simplemente se usasen
- 15 niveles de catalizador inferiores. También se evita la alta sensibilidad de niveles de catalizador inferiores frente a contaminaciones ácidas accidentalmente presentes.

- Aunque las ventajas de la invención son evidentes en capas de espesor normal, la composición reticulable de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para producir capas gruesas. Se considera que las capas
- 20 gruesas son capas que tienen un grosor seco curado de al menos 70 micrómetros. En aplicaciones de capa gruesa el riesgo de inclusiones de aire y disolvente es mayor. Esto está particularmente pronunciado en composiciones reticulables mediante la RMA que se curan a una temperatura baja en el intervalo de 10 a 60 °C donde las resinas son más viscosas y la nivelación es difícil. Además, es de particular importancia que la naturaleza del disolvente, y las cantidades relativas en una mezcla de disolvente se eligen apropiadamente para dar un buen aspecto del
- 25 recubrimiento grueso, y evitar un atrapamiento de disolvente excesivo y resultante plastificación. La criticidad de la elección también depende del modo y la temperatura de aplicación de la composición de recubrimiento sobre el sustrato: por ejemplo, la pulverización generalmente da como resultado inclusión de aire, que debe tener una oportunidad de escapar de la película. Si el disolvente es demasiado volátil, la evaporación y el curado pueden ser demasiado rápidos y pueden atraparse burbujas de aire en el recubrimiento durante el curado. Debería haber un
- 30 tiempo suficiente para permitir que el aire escape de la capa de recubrimiento sin curar. Si el disolvente no es lo suficientemente volátil el disolvente puede atraparse debido a que el recubrimiento se cura más rápido de lo que se evapora el disolvente, siendo la difusión de disolvente adicional extremadamente lenta en condiciones de curado completo. Debería haber un "tiempo abierto" suficiente para permitir que el disolvente escape de la capa de recubrimiento con curado. El experto puede determinar las condiciones óptimas y elección del disolvente en vista de
- 35 minimizar las inclusiones de aire y disolvente. Sin embargo, esto se vuelve cada vez más difícil para capas gruesas. Una ventaja particular de la invención es que el tiempo abierto se aumenta significativamente de modo que no sólo se logra una buena nivelación sino que también se minimiza la inclusión de disolvente y la inclusión de aire y se reduce la criticidad de elegir las condiciones de aplicación y tipo y cantidad de disolvente.

- 40 El efecto obtenido según la invención se ilustra en la figura 1 que describe la conversión del acrílico (según lo seguido por FTIR a 809 cm<sup>-1</sup>) en el sistema de acrílico/malonato preferido que usa succinimida como componente D. La composición reticulable sin componente D tiene una acumulación de dureza muy rápida (rombo en blanco). El perfil de la misma composición con componente D (rombo en negro) muestra que el componente D que modifica el tiempo abierto crea un tiempo de inducción en el perfil de reactividad en el que la conversión se disminuye y
- 45 después del cual la conversión se acelera para dar una finalización de curado rápida. Este efecto no se puede obtener simplemente eligiendo una cantidad de catalizador C inferior.

- Los componentes en la composición reticulable forman un sistema de equilibrio ácido-base. El perfil de reactividad de la composición reticulable es el resultado de la elección de valores de pKa relativos de los componentes ácidos A
- 50 y D en la composición que contribuyen al sistema de equilibrio ácido-base y la reactividad relativa de las formas desprotonadas de los componentes frente al componente B.

- El grupo X-H en el componente D tiene una mayor acidez que los grupos C-H en el componente A, caracterizándose preferiblemente por que el componente D tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad,
- 55 preferiblemente dos unidades, menor que el del componente A. Preferiblemente, el pKa del grupo X-H en el componente D es inferior a 13, preferiblemente inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11, mucho más preferiblemente inferior a 10. Una acidez excesiva puede crear problemas con los componentes en el sistema de catalizador; por tanto el pKa es preferiblemente superior a 7, más preferiblemente 8, más preferiblemente superior a

8.5. La diferencia de acidez asegura que en la aplicación del recubrimiento, se activa el componente D (desprotonado) con preferencia al componente A.

Se prefiere que el componente D tenga una reactividad en una adición de Michael frente al componente B tal que, cuando esté presente en una mezcla junto con los grupos funcionales C-H del componente A y un catalizador de base, se convertirá relativamente más rápido, en comparación con los C-H del componente A. Esta preferencia de D que se convierte más rápido que A ayuda a crear un tiempo de inducción. Una preferencia de este tipo puede establecerse mediante la formulación de ambos componentes A y D (o compuestos modelo con grupos funcionales similares) en cantidades similares, con una cantidad limitada de un componente con grupos funcionales similares a los del componente B (por ejemplo, acrilato de butilo, tal que la cantidad de grupos donadores de la RMA con respecto a grupos aceptares de la RMA sea de 2 a 1), y finalizar la adición de Michael en presencia de una base, y analizar los resultados con una técnica adecuada, por ejemplo, con CL o RMN. Entonces se eligen mejor las condiciones (por ejemplo temperatura) cercanas a las condiciones que van a usarse en el curado. Como una primera pauta, esto puede hacerse en condiciones de temperatura ambiente.

Además se prefiere que el componente D tenga una reactividad frente a una adición de Michael cuando se activa con una base, que es inferior en al menos un factor de 3 en comparación con la de los grupos C-H en el componente A, cuando se somete a prueba cualquiera de ellos en condiciones comparables en una formulación a temperatura ambiente con un exceso de grupos aceptares de la RMA B, y en presencia de una base que puede al menos desprotonar el 1 % en moles del donador de la RMA. La reactividad inferior de aniones D frente a B en comparación con la de aniones A, ayuda a crear un tiempo de inducción. Cuando se considera su aplicación para otras temperaturas de curado, se determina esta reactividad relativa lo mejor a temperaturas ajustadas.

El catalizador C se mezcla con los componentes A y B poco antes de su uso. Los componentes A y B habitualmente se almacenan juntos y deben tener una larga vida útil de almacenamiento. El componente D puede mezclarse y almacenarse con el catalizador C o con los componentes A y B. En particular en el último caso, en vista de mantener un tiempo de empleo útil y vida útil de almacenamiento aceptables, se prefiere que el grupo X-H del componente D no sea demasiado altamente reactivo frente al componente B (por ejemplo, acrilóilo) en ausencia del catalizador de base C; es decir, sin activación por una base. Por tanto, se prefiere que el componente D tenga una reactividad en una adición de Michael frente al componente B tal que, sin activación por base, tenga una semivida a temperatura ambiente cuando se disuelve en acrilato de butilo de más de 30 minutos, preferiblemente más de 1 hora, preferiblemente más de 2 horas, preferiblemente más de 4 horas, más preferiblemente más de 8 horas, todavía más preferiblemente más de 24 horas, mucho más preferiblemente más de 72 horas.

Preferiblemente, el componente D se selecciona de uno o más compuestos del grupo de compuestos D1 que comprenden protones ácidos C-H (X es C) en grupos metino o metileno activados y Compuestos D2 que comprenden compuesto ácido N-H (X es N).

Los componentes D2 adecuados son compuestos de aza-ácidos (X es N) que comprenden preferiblemente una molécula que contiene el N-H como parte de un grupo  $-(C=O)-NH-(C=O)-$ , o de un grupo  $-NH-(O=S=O)-$  o un heterociclo en el que el nitrógeno del grupo N-H está contenido en un anillo heterocíclico, más preferiblemente el componente D2 es un derivado de imida, preferiblemente una succinimida o glutarimida (opcionalmente sustituido).

Los componentes D adecuados pueden elegirse basándose en los valores de pKa tal como se indica del grupo que consiste en succinimida (9,5), etosuximida (9,3), 5,5-dimetilhidantoína (10,2), 1,2,4-triazol (10,2), 1,2,3-triazol (9,4), benzotriazol (8,2), bencenosulfonamida (10,1), nitrometano (10,2), isatina (10,3), uracilo (9,9), 4-nitro-2-metilimidazol (9,6), fenol (10,0), acetoacetato de etilo (10,7), acetilacetona (9,0), malonato de dietilo (13,0).

Otros componentes D2 adecuados son derivados de hidantoína, por ejemplo 5,5-dimetilhidantoína, sulfonamidas, por ejemplo, sulfonamidas aromáticas como benceno o toluenosulfonamida o compuestos heterocíclicos, por ejemplo, triazoles o pirazoles, o un derivado de uracilo.

En la composición reticulable, los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a al menos el 50 % en moles, preferiblemente al menos el 100 % en moles, mucho más preferiblemente al menos el 150 % en moles en relación con la cantidad de base que va a generarse por el catalizador C. La cantidad apropiada se determina mayormente por las características ácido-base del componente D en relación con el componente A, y la reactividad de los aniones correspondientes en relación con B, de modo que puede variar para diferentes sistemas. Se observa que el efecto que mejora el tiempo abierto puede obtenerse en algunos casos con cantidades de componente D muy pequeñas, que es muy ventajoso debido a que cantidades tan pequeñas no afectan o no

afectan significativamente las propiedades de la composición curada resultante; por ejemplo las propiedades químicas y mecánicas de un recubrimiento. Normalmente los grupos X-H en el componente D están presentes en una cantidad que corresponde a no más del 30 % en moles, preferiblemente no más del 20, más preferiblemente no más del 10, mucho más preferiblemente no más del 5 % en moles en relación con grupos donadores C-H del componente A.

Debe observarse que el componente D puede estar presente en su forma desprotonada (en equilibrio ácido-base con otros componentes). Las cantidades para el componente D referido incluyen tanto la forma neutra, así como la desprotonada. Esto implica que si están presentes en cantidades de más del 100 % en relación con un catalizador de base C, los componentes C y D pueden estar en equilibrio tal que la forma desprotonada de D efectivamente está presente como la especie dominante para iniciar un curado mediante la RMA adicional (en lugar de coexistir como especies básicas (C) y ácidas (D) en la formulación). Preferiblemente, la funcionalidad X-H (número de grupos por molécula) del componente D es baja, preferiblemente menos de 4, más preferiblemente menos de 2, mucho más preferiblemente es 1.

La composición reticulable puede comprender cerca de uno o más componentes D diferentes, un componente D1 que comprende protones ácidos (C-H) en grupos metino o metileno activados que tienen una mayor acidez que el componente A y que también son reactivos frente al componente B, tal componente D1 también puede contribuir al efecto que mejora el tiempo abierto, sin embargo con el fin de tener un efecto significativo D1 normalmente debe estar presente en una cantidad de entre 10 - 40 % en moles (en relación con el C-H total de la RMA), que es una cantidad significativamente mayor que para el componente D.

La diferencia en acidez de los dos componentes ácidos C-H A y D1 se elige preferiblemente de modo que el pKa del componente D1 esté entre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 5 y más preferiblemente entre 1,5 y 4 unidades menor que el pKa del componente A. Preferiblemente, el componente A es un componente que contiene malonato y el componente D1 es un componente que contiene acetoacetato o acetilacetona, preferiblemente de funcionalidad C-H baja (preferiblemente menos de 10, más preferiblemente menos de 5, mucho más preferiblemente no es de más de 2).

### 30 **Componente A**

Los ejemplos adecuados de componentes A que contienen grupos metino o metileno activados se conocen bien en la técnica. Se prefieren los componentes oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos A tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos, poliácridatos, resinas epoxídicas, poliamidas y resinas polivinílicas que contienen grupos A en la cadena principal, colgante o ambas.

El componente A es preferiblemente malonato o acetoacetato. Los componentes que contienen tanto grupos malonato como acetoacetato en la misma molécula también son adecuados. Adicionalmente, las mezclas físicas de componentes que contienen grupos malonato y acetoacetato son adecuadas.

En una realización mucho más preferida de la composición reticulable, el componente A es un compuesto que contiene malonato. Se prefiere que en la composición reticulable, la mayoría de los grupos C-H activados sean de malonato, es decir, más del 50 %, preferiblemente más del 60 %, más preferiblemente más del 70 %, mucho más preferiblemente más del 80 % de todos los grupos C-H activados en la composición reticulable son de malonato. En otra realización, la composición de reticulación comprende un componente A, por ejemplo un polímero, en el que más del 50 %, preferiblemente más del 70 %, más preferiblemente más del 80 % y mucho más preferiblemente más del 90 % de los grupos C-H activados son de malonato y un componente separado, por ejemplo otro polímero, oligómero o monómero, que comprende grupos C-H activados no de malonato, por ejemplo, acetoacetato.

Los componentes especialmente preferidos que contienen grupos malonato para su uso con la presente invención son los ésteres oligoméricos o poliméricos, éteres, uretanos y ésteres epoxídicos que contienen grupos malonato que contienen de 1-50, más preferiblemente de 2-10, grupos malonato por molécula. En la práctica se prefieren poliésteres y poliuretanos. También se prefiere que tales componentes que contienen grupos malonato tengan un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 5000, más preferiblemente, 250-2500, y un índice de acidez de aproximadamente 2 o menos. También pueden usarse monomalonatos ya que tienen 2 C-H reactivos por molécula. Pueden usarse malonatos monoméricos, adicionalmente, como diluyentes reactivos.

**Componente B**

Los componentes B pueden ser generalmente componentes etilénicamente insaturados en los que el doble enlace carbono-carbono está activado por un grupo aceptor de electrones, por ejemplo, un grupo carbonilo en la posición alfa. Los componentes B adecuados se conocen en la técnica, por ejemplo ésteres de acrilato, acrilamidas, alternativamente poliésteres basados en ácido maléico, fumárico y/o itacónico (y anhídrido y poliésteres maléicos e itacónicos, poliuretanos, poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos colgantes insaturados activados. Se prefieren acrilatos, fumaratos y maleatos. Mucho más preferiblemente, el componente B es un componente con funcionalidad acrilato insaturado.

También se prefiere especialmente que el índice de acidez de los componentes que contienen grupos insaturados activados (igual que con cualquiera de los otros componentes usados en la composición) sea suficientemente bajo para no alterar sustancialmente la actividad del catalizador, de modo que sea preferiblemente menos de aproximadamente 2, mucho más preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g. Como se ilustra por las referencias incorporadas anteriormente, estos y otros componentes que contienen grupos insaturados activados, y sus métodos de producción, se conocen generalmente por los expertos en la técnica, y no necesitan más explicación en el presente documento. Preferiblemente la funcionalidad es de 2-20, el peso equivalente (EQW: peso molecular promedio por grupo funcional reactivo) es 100-2000, y el peso molecular promedio en número es preferiblemente de Mn 200-5000.

Las ventajas de la invención se ponen particularmente de manifiesto en composiciones críticamente difíciles que comprenden no sólo un alto contenido en sólidos sino que también se dirigen a una alta densidad de reticulación, con concentraciones y funcionalidades de grupos funcionales relativamente altas, por ejemplo en el caso de que el componente A sea un compuesto, en particular un oligómero o polímero, que comprende un promedio de 2 a 30, preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente 4-10 C-H activados por cadena de polímero.

También es posible que los componentes A y B estén presentes en moléculas híbridas que contienen ambos tipos de grupos funcionales.

Típicamente, las concentraciones de los grupos funcionales en los componentes A y B, y su estequiometría relativa, se eligen de manera que pueden esperarse buenas propiedades de película tras el curado, con un uso eficiente de estos grupos funcionales. Típicamente, las estequiometrías C-H/C=C se eligen de manera que son de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,7 a 3, mucho más preferiblemente 0,8/1,5. Para esta relación, el X-H del componente D se añade a los grupos C-H del componente A.

**Componente C**

El catalizador de base C en principio puede ser cualquier catalizador adecuado conocido para catalizar reacciones de RMA. Preferiblemente, en vista de lograr un buen tiempo de empleo útil en combinación con un curado a baja temperatura, la composición reticulable comprende un sistema de catalizador C que comprende una base fuerte bloqueada por un ácido volátil que se activa mediante la evaporación de este ácido. Un sistema de catalizador C adecuado comprende una base fuerte bloqueada por un dióxido de carbono, o las especies catalíticas bloqueadas son de fórmula  $\text{ROCO}_2^-$ , siendo R un alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente un radical C1 - C4 o hidrógeno, preferiblemente el catalizador comprende un anión de base bloqueada y un catión de fosfonio o amonio cuaternario. Se prefiere que el catalizador de reticulación se utilice en una cantidad que varía entre 0,001 y 0,3 mequiv./g de sólidos, preferiblemente entre 0,01 y 0,2 mequiv./g de sólidos, más preferiblemente entre 0,02 y 0,1 mequiv./g de sólidos (mequiv./g de sólidos definido como mmoles de base en relación con el peso seco total de la composición reticulable, sin contar cargas particuladas o pigmentos). Como alternativa, el sistema de catalizador C se activa mediante la reacción de un componente epoxi con una amina terciaria, o un anión.

Para los sistemas de catalizador de desbloqueo de  $\text{CO}_2$ , se encontró sorprendentemente que puede lograrse un tiempo de empleo útil significativamente mejor en una composición en la que el componente A es un malonato, comprendiendo además dicha composición el 0,1 - 10 % en peso, preferiblemente el 0,1 - 5, más preferiblemente el 0,2 - 3 y mucho más preferiblemente el 0,5 - 2 % en peso de agua (en relación con el peso total de la composición de recubrimiento). Preferiblemente, la cantidad de agua se elige en una cantidad eficaz para aumentar el tiempo de gelificación con al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 30 min, más preferiblemente al menos 1 h, incluso más preferiblemente al menos 5 h, y mucho más preferiblemente al menos 24 h, 48 h o al menos el 10 %, el 50 % o el 100 % en comparación con la misma composición sin agua.

**Componente E**

Para preparar capas de recubrimiento gruesas que tienen un grosor en seco de al menos 70, 80, 90, o más de 100 y en particular al menos 125 micrómetros la composición de reticulación preferiblemente comprende también un agente de control del descolgamiento (SCA). A condiciones de curado a temperatura baja usadas en el curado mediante la RMA la elección del SCA es particularmente importante en vista de obtener buenas propiedades de superficie y ópticas. Los SCA adecuados que tienen una turbidez baja se describen en el documento EP0198519 que describe una composición de recubrimiento tixotrópica que comprende (1) un ligante y (2) del 0,1 al 30 por ciento en peso de partículas sólidas de un agente de control del descolgamiento de diurea, que tiene un tamaño de partícula de de 0,01 a 50 micrómetros, que es el producto de reacción de (a) un diisocianato homocíclico o alifático simétrico y (b) una monoamina o diamina que contiene al menos un grupo amino primario y un grupo éter. El documento EP0192304 describe SCA adecuados a base de isocianurato.

Los SCA preferidos para su uso a temperatura baja se describen en los documentos EP1641887 y EP1641888 que son agentes de control de la reología (SCA) que pueden obtenerse haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con uno o más monoaminas o haciendo reaccionar una o más poliaminas con uno o más monoisocianatos para formar un compuesto de poliurea, en el que al menos uno de los mono- o poliamina o mono- o poliisocianato es ópticamente activo, no como mezcla racémica, que tiene un átomo de carbono quiral adyacente a un grupo amina o isocianato.

Los SCA más preferidos se describen en el documento EP1902081 que describe un agente tixotrópico SCA que comprende un primer producto de reacción de poliurea de un primer poliisocianato con una primera amina y un segundo producto de reacción de poliurea de un segundo poliisocianato con una segunda amina diferente del primer producto de reacción de poliurea precipitado en presencia de las partículas coloidales del primer producto de reacción. Este SCA se usa en los ejemplos. El documento EP1838747 describe una combinación de 2 SCA que tienen diferentes temperaturas de fusión.

El SCA preferiblemente se produce en la resina donadora pero también puede producirse en la composición de resina aceptara haciendo reaccionar *in situ* el isocianato con un compuesto de amina.

La composición de reticulación puede comprender un disolvente. Para sistemas de catalizador de desbloqueo de CO<sub>2</sub>, los inventores además encontraron que pueden lograrse ventajas en el tiempo de empleo útil si en la composición reticulable al menos parte del disolvente es un disolvente de alcohol primario. El disolvente puede ser una mezcla de un disolvente no alcohólico y un disolvente de alcohol. Preferiblemente, el alcohol está presente en una cantidad de al menos el 1, preferiblemente el 2, más preferiblemente el 3, mucho más preferiblemente al menos el 5, incluso más preferiblemente al menos el 10 % en peso en relación con el peso total de la composición reticulable y en vista de limitaciones de COV preferiblemente como máximo el 45, preferiblemente como máximo el 40% en peso, mucho más preferiblemente menos del 30 % en peso.

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

En resumen la composición reticulable de acuerdo con la invención comprende

- a. entre el 5 y el 95 % en peso de un componente A con al menos 2 protones ácidos C-H en metano o metileno activado, y
- b. entre el 5 y el 95 % en peso de un componente B con al menos 2 grupos insaturados activados (% en peso en relación con el peso total de la composición reticulable) y
- c. un sistema de catalizador C que contiene, o es capaz de generar un catalizador básico capaz de activar una reacción de RMA entre los componentes A y B, a niveles de 0,0001 y 0,5 mequiv./g de componentes sólidos
- d. una cantidad del componente D presente en cantidades de al menos el 50 % en moles con respecto a una base generada por el componente C, y preferiblemente menos del 30 % en moles de los grupos C-H activos del componente A
- e. opcionalmente un agente de control de descolgamiento (SCA),
- f. opcionalmente entre el 0,1 y el 80 % en peso de disolvente (preferiblemente menos del 45 % en peso), que contiene preferiblemente al menos el 1 % en peso de un alcohol primario,
- g. opcionalmente al menos el 0,5 % en peso de agua.

Considerando que la composición reticulable es una composición de 2K que sólo se forma poco antes del uso real, la invención también se refiere a un kit de partes para la fabricación de la composición de acuerdo con la invención que comprende una parte 1 que comprende los componentes A y B y la parte 2 que comprende los componentes C y D o alternativamente una parte 1 que comprende los componentes A, B y D y la parte 2 que comprende el componente C.

La invención también se refiere al uso del componente D tal como se describe anteriormente como un aditivo para composiciones reticulables mediante la RMA, en particular para preparar capas de recubrimiento gruesas que tienen un grosor en seco de al menos 50, preferiblemente al menos 60, 75, 100 y más preferiblemente al menos 125 micrómetros, para la mejora del tiempo abierto de la composición reticulable y para la mejora del aspecto y dureza de la composición curada resultante, en particular un recubrimiento.

La composición reticulable se elige de modo que la naturaleza y cantidad del componente D de, en las condiciones de curado y aplicación elegidas, un aumento en tiempo para llegar a un nivel de conversión del 30 %, de al menos 3, preferiblemente 5, más preferiblemente 10 minutos, preferiblemente menos de 60, más preferiblemente menos de 30 minutos, cuando se compara con la misma composición sin componente D.

La invención también se refiere al uso de la composición de reticulación de acuerdo con la invención en un método para la fabricación de composiciones, películas o tintas de recubrimiento y a composiciones, tintas o películas de recubrimiento que comprenden la composición de reticulación de acuerdo con la invención y aditivos adicionales orientados a la aplicación por ejemplo uno o más aditivos de recubrimiento como pigmentos, coaglutinantes, disolventes, etc. Se encontró que las composiciones de recubrimiento reticulables mediante la RMA, en particular también la composición para preparar capas gruesas descritas en el presente documento en las aplicaciones de capa gruesa, preferiblemente tienen aminosilano como promotores de adhesión a sustratos en particular sobre sustratos de metal como acero. Sorprendentemente se observó un fomento de la adhesión alto incluso con cantidades muy bajas de entre el 0,1 y el 2 % en peso e incluso inferiores al 1,5, el 1 % o el 0,5 % en peso (peso total de la composición reticulable).

La invención también se refiere a un procedimiento para producir una capa de recubrimiento que tiene un grosor seco completamente curado de al menos 70, 75, 80 o 100 y más preferiblemente al menos 125 micrómetros y que tiene un buen aspecto y dureza de superficie de la composición curada resultante que comprende mezclar los componentes A, B, D con el catalizador D poco antes de su uso para formar una composición de recubrimiento según la invención, aplicar una capa de la composición de recubrimiento sobre un sustrato y permitir el curado de la misma a temperaturas de entre 0 y 60 °C.

### **Ejemplos de succinimida**

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

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

Las viscosidades se midieron con un reómetro AR2000 de TA Instruments, usando una configuración de cono y placa (cono de 4 cm, 1 s) a 1 Pa de tensión.

*Método de tubo y bola para la determinación de tiempo de empleo útil:* Se llena un tubo de ensayo de fondo plano (diámetro interno de 15 mm, longitud de 12,5 cm), que porta dos marcas, separadas por 5 cm entre sí con 20 ml de pintura. Se añade una bola de acero con un diámetro de 8 mm, y se cierra el tubo con un tapón a presión. Se mantiene el tubo con un ángulo de 10° y se permite que la bola de acero ruede sobre la pared del tubo de ensayo. El tiempo necesario para rodar entre las dos marcas se toma como una medida para la viscosidad. El tiempo necesario para duplicar en viscosidad se toma como el tiempo de empleo útil. Si es necesario este tiempo se calcula mediante interpolación lineal entre dos medidas. Este método se usó para las formulaciones pigmentadas. Para las formulaciones transparentes, se llenó un tubo de ensayo de vidrio (longitud de 12 cm, diámetro de 13 mm) con una bola de acero inoxidable de 12 mm de diámetro, y la formulación que va a estudiarse dejando un espacio de cabeza muy limitado, y se cerró. Se registró el tiempo que tardó la bola en caer y pasar una distancia de 5 cm cuando el tubo estaba inclinado verticalmente. Se tomó un promedio con respecto a 2 medidas.



*Tiempo de secado del instrumento de registro de secado:* Para determinar el tiempo de secado del instrumento de registro, se aplicó pintura sobre un panel de vidrio con una rasqueta con un hueco de 90  $\mu$ . Se midió el tiempo de secado con un instrumento de registro de tiempo de secado electrónico Gardco, tipo DT-5020, ajustado con un tiempo de ciclo de 60 minutos. Se registró el tiempo de secado como el tiempo en el que el elemento puntiagudo ya no dejó un rastro visible sobre la película.

*Tiempos de secado de bola de algodón de TNO:* Se midieron los tiempos de secado al polvo y libres de pegajosidad según el denominado método TNO con una porción de algodón hidrófilo. El tiempo de secado al polvo significa el tiempo que es necesario para que el recubrimiento, después de depositar la porción sobre la superficie del recubrimiento y después de dejarlo ahí durante 10 segundos, no consiga ningún residuo del algodón hidrófilo pegado a la superficie después de eliminar la porción por soplado. Para el tiempo libre de pegajosidad se mantiene lo mismo pero ahora se aplica una carga de peso de 1 kg sobre la porción durante 10 segundos.

*Medida de dureza de Persoz:* La dureza pendular de Persoz se midió en una habitación aclimatada a 23 °C, y una humedad relativa del 55 $\pm$ 5 %. La dureza se mide con un péndulo según Persoz tal como se describe en la norma ASTM D 4366. Para los paneles con gradiente de grosores de capa, se mide la dureza en diferentes puntos y se mide el espesor de capa correspondiente. Si es necesario, se calcula la dureza a un determinado grosor de capa mediante interpolación lineal de la medida a dos espesores de capa diferentes. Los grosores de capa se midieron con un dispositivo Fischer Permascope MP40E-S.

*Evaluación óptica de pinturas pigmentadas pulverizadas:* Se pulverizó pintura con una pistola pulverizadora Devilbiss, boquilla FF-1,4 con una presión de aire de 3,5 bar. Se pulverizó la pintura en una capa continua sobre la superficie completa de un panel de acero de 55 x 10 cm. Se pulverizó una capa consecutiva empezando a 10 cm del borde derecho. Se acumularon varias capas, moviendo hacia la derecha de modo que se acumuló un gradiente de grosores de capa desde la izquierda hacia la derecha. Se permitió que las películas se secaran horizontalmente a 23 °C, 45 % de HR. Los grosores de capa se midieron con un dispositivo Fischer Permascope MP40E-S. A un grosor de capa de 100  $\mu$ , se tomó una imagen con un microscopio Olympus SZX10 (aumento 1X) equipado con una cámara digital.

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

Las siguientes abreviaturas se usaron para sustancias químicas usadas en los experimentos: DiTMPTA es tetraacrilato de di-trimetilolpropano (obtenido de Aldrich (PM = 466 g/mol)) o usado como Sartomer SR355 (suministrado comercialmente por Sartomer); Disperbyk 163 es un dispersante comercialmente suministrado por Byk; Byk 310 y 315 son aditivos comercialmente suministrados por Byk; Kronos 2310 es un pigmento de TiO2 comercialmente suministrado por Kronos, TBAH es hidróxido de tetrabutilamonio, BuAc es acetato de butilo, MEK es metil etil cetona (2-butanona); EtAcAc es acetoacetato de etilo; DEC es carbonato de dietilo; IPA es isopropanol; TA es temperatura ambiente.

#### **Preparación de poliéster de malonato A**

En un reactor dotado de una columna de destilación cargada con anillos de Raschig se aportaron 17,31 mol de neopentilglicol, 8,03 mol de anhídrido hexahidrofáltico y 0,0047 mol de ácido butilestánnico. Se polimerizó la mezcla a 240 °C en una atmósfera de nitrógeno hasta un índice de acidez de 0,2 mg de KOH/g. Se enfrió la mezcla hasta 130 °C y se añadieron 10,44 mol de malonato de dietilo. Se calentó la mezcla de reacción hasta 170 °C y se eliminó

etanol a presión reducida. El material casi incoloro se enfrió y se diluyó con 420 g de acetato de butilo hasta un contenido en sólidos del 90 %. La resina final tenía un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g de sólidos, un valor de OH de 20 mg de KOH/g de sólidos y un peso molecular promedio en peso de 3400 Da.

##### 5 Solución de catalizador C1

Se preparó la solución de catalizador haciendo reaccionar 59,4 g de una disolución de TBAH (40 % en agua) con 13,5 g de DEC (reaccionando durante la noche a TA), con 14,5 g de isopropanol como codisolvente, tras el correspondiente desarrollo de especies de etocarbonato. La valoración indicó que el bloqueo se completó, y que la concentración de base bloqueada era de 0,83 mequiv./g de solución.

##### Solución de catalizador C2

A 43,6 g de una disolución acuosa de TBAH al 45 % se le añadieron 36,6 g de isopropanol y 60 g de DEC. Después de reposar durante la noche se filtró la mezcla sobre papel. La valoración mostró que el catalizador contenía 0,52 mequiv. de base bloqueada por gramo de disolución.

##### Formulación de ejemplo comparativo 1, formulaciones de ejemplo 1-4

Se prepararon formulaciones basándose en una resina donadora de malonato A, DiTMPTA como resina donadora de acrilóilo, y la cantidad indicada de succinimida, y se diluyó hasta una viscosidad de 160 mPas con una mezcla de MEK/BuAc 1:1 en volumen. Esto se mezcló con una cantidad de disolución de catalizador C1. Se enumeran en la tabla A los detalles de la composición global. Las cantidades de catalizador son de 50 mequiv./g de sólido, niveles de agua son del 1,8 % en peso, isopropanol al 0,7 % en peso, nivel de etanol estimado al 0,2 % en peso.

**Tabla A**

Código	Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
éster de malonato A/g	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
di-TMPTA/g	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
succinimida/mg	0	149	174	199	298
% en moles de succinimida en cat	0	150	175	200	300
MEK/BuAc (1:1)/g	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
catalizador C1/g	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

De estas formulaciones, se determinó el comportamiento de secado a temperatura ambiente para películas que conducen a un espesor de película seca de aproximadamente 70-75  $\mu$ m seguido de pruebas de secado de bola de algodón de TNO, y se desarrolló la dureza pendular de Persoz; también se enumeran estos resultados en la Tabla B.

**Tabla B**

Código	Comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
% en moles de succinimida en cat	0	150	175	200	300
secado por TNO					
Secado al polvo (min)	10'	25'	25'	30'	65'
Libre de pegajosidad (min)	10'	30'	30'	35'	70'
Dureza de Persoz (s) después del tiempo a TA:					
4 h	31			107	132
1 noche	42			126	152
1 semana	66	131	137	146	231

Puede verse que mientras que el ejemplo comparativo 1 muestra un secado extremadamente rápido, los niveles de dureza de Persoz reales son bajos probablemente debido a un atrapamiento de disolvente en el sistema. Además, el aspecto de este ejemplo comparativo 1 es deficiente. Tras la adición de niveles bajos de succinimida (ligeramente superiores a los niveles de catalizador usados), se ve algún retardo del secado, pero dando todavía tiempos de secado considerados como rápidos; sin embargo, también puede observarse que se mejora mucho el desarrollo de la dureza de Persoz. Simultáneamente, las películas de ejemplo con succinimida presentan un mejor aspecto que el ejemplo comparativo 1.

Se prepararon las formulaciones de ejemplo 5-7, y las formulaciones de ejemplo comparativo 2-3 como pinturas pigmentadas, que tienen composiciones tal como se representa en la Tabla C (cantidades en gramos).

5

**Tabla C**

Código	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Comp. 2	Comp. 3
Sartomer SR355	38,19	38,19	38,19	38,19	39,19
Disperbyk 163	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39
Kronos 2310	80,12	80,12	80,12	80,12	80,12
poliéster de malonato A	58,70	67,69	67,69	58,70	67,69
Sartomer SR 355	4,22	1,15	1,15	4,22	4,22
EtAcAc	4,81	0,00	0,00	4,81	0,00
Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
succinimida	0,79	0,79	1,58	0,00	0,00
BuAc	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
MEK	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
solución de catalizador C2	9,34	9,34	9,34	9,34	9,34
tiempo de secado del instrumento de registro (min)	14	15	44	4,3	8
tiempo de empleo útil (min)	39	35	37	17	29
Dureza de Persoz (s) después de 24 h (película seca de 50 mu)	147	147	145	85	66

Se midió el tiempo de empleo útil de estas pinturas pigmentadas, y se determinaron los tiempos de secado de estas pinturas extendidas sobre paneles de vidrio con un instrumento de registro de secado. También se aplicaron estas pinturas mediante pulverización sobre un panel de acero para obtener un panel con gradiente de grosores de película. Se determinó la dureza de Persoz a un grosor de película seca de 50 mu después de 24 h de curado a TA; se tomaron imágenes de microscopio de los recubrimientos resultantes sobre estos paneles a un grosor de película seca de aproximadamente 100 mu (apéndice: fotografías). También se midió el tiempo de empleo útil de estas pinturas. Los resultados se incluyen en la tabla C.

10

15 Puede observarse de una comparación entre el ejemplo comparativo 3 y los ejemplos 6 y 7, que la adición de succinimida a la formulación proporciona ventajas claras en cuanto a acumulación de dureza de Persoz, y alguna ventaja en cuanto al tiempo de empleo útil. El ejemplo 7, con un mayor nivel de succinimida, muestra un aumento significativo en el tiempo de secado, sin embargo el valor de 44 minutos todavía puede considerarse un valor de aceptable a bueno. El aspecto de paneles de los ejemplos 6 y 7 es mucho mejor que el de los paneles del ejemplo comparativo 3, como puede juzgarse comparando las fotografías de microscopio, mostrando el ejemplo comparativo 3 muchos más defectos (apéndice: fotografías).

20

Pueden extraerse conclusiones similares a partir de una comparación entre el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 5, basándose ahora en una formulación con acetoacetato incluido aparte de malonato como grupos donadores de la RMA. El ejemplo 5 (con succinimida añadida) presenta una mayor dureza de Persoz, un mejor tiempo de empleo útil, y un mejor aspecto (apéndice: fotografías) que el ejemplo comparativo 2 (que no contiene succinimida).

25

El ejemplo 8 se preparó y se evaluó de manera similar tal como se comentó anteriormente para los ejemplos 5-7, la composición y resultados se dan a continuación en la tabla D (cantidades en gramos). Puede verse que la presencia adicional de 1,2,4-triazol (cuando se compara con el ejemplo 6) conduce a una mejora significativa en el tiempo de empleo útil, conservándose otras ventajas.

30

**Tabla D**

Código	Ej. 8
Sartomer SR355	38,19
Disperbyk 163	2,39
Kronos 2310	80,12
Poliéster de malonato A	67,69
Sartomer SR 355	1,15
EtAcAc	0,00

Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,60
1,2,4-triazol	0,96
Succinimida (s)	0,79
BuAc	2,52
MEK	7,20
solución de catalizador C2	9,34
tiempo de secado del instrumento de registro (min)	16
Tiempo de empleo útil (min)	70
Dureza de Persoz (s) después de 24 h (película seca de 50 µ)	147

Las formulaciones de ejemplo 9 y 10, y formulaciones de ejemplo comparativo 4 y 5 se formularon y evaluaron de forma parecida, ahora también incluyendo análisis con el dispositivo Wavescan para tener una indicación cuantitativa de la calidad del aspecto. Las composiciones y los resultados se dan en la tabla E (cantidades en gramos).

5

Tabla E

Código	Ej. 9	Ej. 10	Comp. 4	Comp. 5
Sartomer	19,07	19,07	19,07	19,07
Disperbyk 163	1,19	1,19	1,19	1,19
Kronos 2310	40,01	40,01	40,01	40,01
Poliéster de malonato A	29,35	33,85	29,35	33,85
Sartomer SR 355	2,11	0,58	2,11	0,58
EtAcAc	2,41	-	2,41	-
Byk 310/315 [1:4 en masa]	0,30	0,30	0,30	0,30
Succinimida	0,40	0,40	-	-
BuAc	1,26	1,26	1,26	1,26
MEK	3,60	3,60	3,60	3,60
Solución de catalizador C2	4,67	4,67	4,67	4,67
Dureza de Persoz (s) a 50 µ	122	125	97	93
Espesor de la capa (µ)	51	56	58	58
du (matidez)	6,30	6,40	8,80	11,30
Onda larga	3,80	1,90	5,30	7,80
Onda corta	2,20	6,40	18,20	24,10
DOI (Dorigon)	94,10	93,90	91,50	88,40
Espesor de la capa (µ)	92	93	92	86
du (matidez)	5,90	8,70	11,60	23,40
Onda larga	1,00	3,70	11,50	25,10
Onda corta	9,50	24,90	29,70	60,60
DOI (Dorigon)	94,10	90,20	88,10	74,90

La formulación 9 de ejemplo se puede comparar con el ejemplo de formulación comparativa 4, la formulación 10 de ejemplo se puede comparar con el ejemplo de formulación comparativa 5, siendo la diferencia la presencia de bajas cantidades de succinimida. Puede deducirse de ambas comparaciones que la presencia de succinimida, además de la dureza Persoz mejorada, conduce a valores significativamente mejorados para la rugosidad de onda larga y corta, la matidez y el DOI.

#### **Ejemplo 11: Impacto sobre la cinética de conversión**

15

La conversión de los acrilóilos en el sistema puede seguirse por FTIR, enfocándose en la banda de 809 cm<sup>-1</sup> característica del acrilóilo. Haciendo esto, puede hacerse visible el impacto de succinimida añadida con respecto a la conversión total. Dos sistemas se formularon (de acuerdo con las composiciones de ejemplo comparativo 1 (sin succinimida) y la formulación de ejemplo 1 (con el 150 % de succinimida en relación con los sólidos). La figura 1

20 compara la conversión de estos sistemas después de la aplicación encima de un cristal de ATR, analizando el haz

IR las capas más profundas, cerca del sustrato. La conversión inicial de la formulación sin la succinimida es rápida, lo que también es la causa del atrapamiento de disolvente y problemas de aspecto potenciales. Puede verse que la adición de succinimida, incluso a estos niveles muy bajos, conduce a un retardo significativo de la conversión inicial; simultáneamente, ilustra que después de este periodo de retardo inicial, la tasa de conversión se acelera, de modo que la velocidad de curado frente a mayores conversiones todavía es rápida después de este retardo inicial.

#### **Ejemplo 12. Determinación de la reactividad en la adición de Michael de succinimida**

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

**Tabla F**

Tiempo (min)	Succinimida restante (%)
3	99
30	87
60	77
120	60
180	48

A este nivel de catalizador ([succinimida]/[base] = 5), se tarda aproximadamente una hora en perder el 25 % de los protones ácidos de succinimida que van a consumirse. En estas condiciones, el malonato de dimetilo (en vez de succinimida) reaccionaría mucho más rápido con el acrilato.

#### **25 EJEMPLOS DE CAPAS GRUESAS**

*Medida de empleo de tiempo útil:* Se llena un tubo de ensayo de fondo plano (diámetro interno de 15 mm, longitud de 12,5 cm), que porta dos marcas, separadas por 5 cm entre sí con 20 ml de pintura. Se añade una bola de acero con un diámetro de 8 mm, y se cierra el tubo con un tapón a presión. Se mantiene el tubo con un ángulo de 10° y se permite que la bola de acero ruede sobre la pared del tubo de ensayo. El tiempo necesario para rodar entre las dos marcas se toma como una medida para la viscosidad. El tiempo necesario para duplicar en viscosidad se toma como el tiempo de empleo útil. Si es necesario este tiempo se calcula mediante interpolación lineal entre dos medidas. Este método se usó para las formulaciones pigmentadas.

*Tiempo de secado:* Para determinar el tiempo de secado del instrumento de registro, se aplicó pintura sobre un panel de vidrio con una rasqueta con un hueco de 90 µ. Se midió el tiempo de secado con un instrumento de registro de tiempo de secado electrónico Gardco, tipo DT-5020, ajustado con un tiempo de ciclo de 60 minutos. Se registró el tiempo de secado como el tiempo en el que el elemento puntiagudo ya no dejó un rastro visible sobre la película.

*Medida de la viscosidad:* Se midió la viscosidad de las resinas con un viscosímetro Physica MCR300, usando un cono de medición CP50-1 a 23 °C.

*Medida de dureza de Persoz:* La dureza pendular de Persoz se midió en una habitación aclimatada a 23 °C, y una humedad relativa del 55±5 %. La dureza se mide con un péndulo según Persoz tal como se describe en la norma ASTM D 4366. Para los paneles con gradiente de grosores de capa, se mide la dureza en diferentes puntos y se mide el espesor de capa correspondiente. Si es necesario, se calcula la dureza a un determinado grosor de capa mediante interpolación lineal de la medida a dos espesores de capa diferentes.

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

Las siguientes abreviaturas se usaron para sustancias químicas usadas en los experimentos: DiTMPTA es tetraacrilato de di-trimetilolpropano (obtenido de Aldrich (PM = 466 g/mol)) o usado como Sartomer SR355

(disponible comercialmente por Sartomer); Disperbyk 163 es un dispersante comercialmente suministrado por Byk; Byk 310 y 315 son aditivos comercialmente suministrados por ByK; Kronos 2310 es un pigmento de TiO<sub>2</sub> comercialmente suministrado por Kronos; TBAH es hidróxido de tetrabutilamonio; BuAc es acetato de butilo, MEK es metil etil cetona (2-butanona); EtAcAc es acetoacetato de etilo; DEC es carbonato de dietilo; IPA es isopropanol; TA es temperatura ambiente.

### **Preparación de la resina A**

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

### **Preparación de la resina B**

A 757 g de la resina A se le añadieron 45 g de acetato de butilo. Se llevó la mezcla hasta 30 °C con agitación. A 30 °C se añadieron 3,560 g de (S)-1-feniletilamina (ChiPros® de BASF). Se aclaró el embudo con 10 gramos de acetato de butilo que se añadieron a la mezcla. Se añadieron gota a gota 2,47 gramos de diisotiocianato de hexametileno disuelto en 16,2 g de acetato de butilo a través de un embudo en 4 minutos con agitación vigorosa (formando el primer agente de control del descolgamiento (SCA) mediante la reacción con la (S)-1-feniletilamina). La temperatura se aumentó a 38 °C. Se aclaró el embudo con 6,4 g de acetato de butilo, que se añadieron a la mezcla, que se mantuvo con agitación durante 15 minutos más. Posteriormente, se añadieron 6,41 gramos de butilamina (para formar el segundo SCA con diisotiocianato de hexametileno) y se enjuagó el embudo con 10 g de acetato de butilo. Se añadieron gota a gota 5,06 g de diisotiocianato de hexametileno, disueltos en 25,70 g de acetato de butilo a través de un embudo en 15 minutos con agitación vigorosa. La temperatura se aumentó a 45 °C. Se aclaró el embudo con 10 g de acetato de butilo que se añadió a la mezcla. Se agitó la mezcla durante 10 minutos y entonces se diluyó con 50 de acetato de butilo. Se enfrió la mezcla con agitación hasta 35 °C. Las resinas finales tenían un contenido en sólidos del 72,5 %. La viscosidad de la resina era de 10 Pas a 1 sec<sup>-1</sup> y 0,58 Pas a 1000 sec<sup>-1</sup>.

### **Solución de catalizador C1**

A 43,6 g de una solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio al 45 % se le añadieron 36,6 g de isopropanol y 60 g de carbonato de dietilo. Después de reposar durante una noche, la mezcla se filtró sobre papel y se disolvieron 14,5 g de succinimida en la misma.

### **Solución de catalizador C2**

Se disolvieron 54,6 g de tetrabutilamonio-succinimida (disponible de Sigma Aldrich) en 45,4 g de isopropanol. La valoración ácido-base da una concentración de 1,529 mequiv./g de producto. Este catalizador no incluye un catalizador de carbonato.

### **Solución de catalizador C3**

Se preparó una solución de catalizador C3 según se preparó la disolución de catalizador C1, excepto que se omitió la succinimida.

### **Ejemplo 1: Preparación de pintura 1**

Se preparó la pintura 1 dispersando 91,44 g de Kronos 2310 en 43,85 g de Sartomer SR355 con la ayuda de 2,73 g de Disperbyk 163. A esto se le añadieron 29,94 g de la resina A y 46,17 g de la resina B. Posteriormente, se añadieron 4,82 de Sartomer SR355 y 5,5 g de acetoacetato de etilo, 0,14 g de Byk 310 y 0,55 g de Byk 315. Finalmente la pintura se diluyó con 4,02 g de acetato de butilo y 9,37 g de metil etil cetona. Se agitaron 11,58 g de solución de catalizador C1 en 258,26 g de la pintura 1. Se pulverizó la mezcla sobre una placa de acero de 30 x 20 cm de 0,5 mm de espesor de placa de estaño en la cual se perforaron 12 agujeros de 1 cm de diámetro, con 2 cm de separación. Se pulverizó la pintura con un espesor de capa en aumento. Después de la pulverización el panel se

mantuvo en vertical. Podría pulverizarse la pintura hasta 150 micrómetros como una película libre de turbidez sin la producción de lágrimas en los bordes de los agujeros.

### **Ejemplo 2: Preparación de pintura 2**

5 Se preparó la pintura 2 de manera similar a la pintura 1, excepto que se reemplazaron por completo los 46,17 g de resina B por una mezcla de 39,38 g de la resina A y 6,78 g de acetato de butilo, de modo que la pintura 2 sólo contiene resina A y en consecuencia no tiene ningún SCA. De manera similar se añadió catalizador C1 y se pulverizó la pintura 2 de manera similar. El recubrimiento desarrolló una película libre de turbidez de hasta 150 micrómetros pero desarrolló lágrimas grandes a partir de un grosor de capa de 50 micrómetros.

### **Ejemplo 3: Preparación de pintura 3**

15 Se preparó la pintura 3 de la misma manera que la pintura 2, excepto que se añadieron 1,6 g de disolución de catalizador C2 a 100 g de pintura. Se secó la pintura hasta dar una película libre de turbidez y arrugas, incluso a un grosor de hasta 150 micrómetros. El recubrimiento desarrolló lágrimas a partir de un grosor de capa de 50 micrómetros.

### **Experimento comparativo: Preparación de pintura CE1**

20 Se preparó la pintura comparativa CE1 de manera similar a la pintura 2, excepto que se reemplazó el acetoacetato de etilo por 4,5 g de resina A. Se añadieron 4,16 g de disolución de catalizador C3 a la pintura CE1 y se pulverizaron de un modo similar a la pintura 1. No sólo desarrolló lágrimas la pintura a partir de un espesor de 50 micrómetros, sino que también mostró un arrugamiento pronunciado a espesores de capa de 60 micrómetros y superiores.

Visión general con respecto a composiciones de pintura y solución de catalizador

	acetoacetato	Succinimida	SCA	Aspecto
Pintura 1	sí	sí	sí	Sin arrugamiento, sin descolgamiento hasta 150 mu
Pintura 2	sí	sí	no	Sin arrugamiento hasta 150 mu, descolgamiento a partir de 50 mu
Pintura 3	sí	TBA-Succinimida	no	Sin arrugamiento hasta 150 mu, descolgamiento a partir de 50 mu
CE1	no	no	no	arrugamiento a partir de 60 mu y descolgamiento a partir de 50 mu

### **Ejemplo 4**

30 Las formulaciones se prepararon, se aplicaron mediante pulverización a paneles de perpiño y se secaron a TA. Se analizó el aspecto de los paneles con un instrumento Wavescan de Byk. Se notifican la dureza pendular (en s, después de 1 día), y números de onda larga/onda corta (mas bajo es mejor) en la tabla a continuación, junto con datos de composición. La disolución de catalizador era similar a C-1, con una concentración de 0,7 mequiv./g; el más delgado usado era una mezcla 1:1 (en peso) de acetato de butilo y MEK. Puede observarse el efecto ventajoso de las formulaciones de acuerdo con la invención sobre el aspecto.

	COMP.	A	B	C	D	E
Sartomer SR355	177,0	175,3	172,3	171,9	171,2	170,5
Disperbyk 163	11,1	11,0	10,8	10,8	10,7	10,7
Kronos 2310	371,0	367,7	361,3	360,5	359,0	357,5
Resina A	298,0	218,7	237,0	236,5	235,5	234,5
SCA resina B	0,0	91,1	98,8	98,6	98,2	97,8
Sartomer SR355	17,0	16,8	5,7	5,7	5,7	5,7
EtAcAc Byk 310/315	16,5	16,4	0,0	0,0	0,0	0,0
[1:4]	2,8	2,8	3,0	3,0	3,0	3,0
Succinimida	0,0	4,3	4,2	4,2	4,2	4,2
Benzotriazol	0,0	0,0	2,2	4,4	8,6	12,5
MEK	33,0	33,1	36,0	35,9	35,8	35,6
BuAc	11,7	11,6	12,6	12,6	12,5	12,5
PrOH	5,6	5,5	6,0	6,0	6,0	5,9

## ES 2 639 396 T3

Solución de catalizador más delgada (0,7 mequiv./g)	espesor de capa ( $\mu\text{m}$ )		46,2	45,9	50,0	49,9	49,7	49,5
			25,0	24,7	23,2	23,2	23,1	23,0
		dureza	75	73,9	71,7	75	74,7	77,1
		Persoz	50	134	127	128	124	130
		Onda larga	17	2,4	5,5	4,5	3,8	2,9
		Onda corta	35	11,7	17,9	15,5	9,8	8,5
espesor de capa ( $\mu\text{m}$ )				144	142	143	143	150
		dureza						
		Persoz		64	65	67	67	76
		Onda larga		2,2	2,3	2,1	1,4	2,1
		Onda corta		12	11,4	9,9	7,6	14,7



## REIVINDICACIONES

1. Una composición, para su uso en un proceso para la preparación de una composición reticulable por RMA, que puede obtenerse por precipitación *in situ* de un agente de control del descolgamiento (SCA) en una resina donadora de RMA que comprende el componente A que tiene al menos 2 protones ácidos C-H en metileno o metino activado o en una resina aceptora de RMA que comprende el componente B que tiene al menos 2 grupos insaturados activados haciendo reaccionar *in situ* un isocianato con un compuesto amina.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el SCA se prepara *in situ* en la resina donadora de RMA.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2 que puede obtenerse por un proceso que comprende hacer reaccionar *in situ* (a) un diisocianato asimétrico alifático u homocíclico y (b) una monoamina o diamina que contiene al menos un grupo amino primario y un grupo éter.
4. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el agente de control del descolgamiento se basa en isocianurato.
5. La composición de las reivindicaciones 1 - 2 que puede obtenerse por un proceso que comprende hacer reaccionar *in situ* una o más poliaminas con uno o más monoisocianatos para formar un compuesto poliurea, en la que al menos uno de la mono o poliamina o mono o poliisocianato es ópticamente activo, no como mezcla racémica, que tiene un átomo de carbono quiral adyacente a un grupo amina o isocianato.
6. La composición de las reivindicaciones 1-2 que puede obtenerse por un proceso que comprende la reacción *in situ* para formar un primer producto de reacción de poliurea de un primer poliisocianato con una primera amina y un segundo producto de reacción de poliurea de un segundo poliisocianato con una segunda amina diferente del primer producto de reacción de poliurea precipitado en presencia de las partículas coloidales del primer producto de reacción.
7. La composición de la reivindicación 1 o 2 que puede obtenerse por un proceso que comprende
  - a. proporcionar una solución en un disolvente orgánico de una resina donadora que comprende el componente A que tiene al menos 2 protones ácidos C-H en metileno o metino activo o de una resina aceptora que comprende el componente B que tiene al menos 2 grupos insaturados activados, y posteriormente
  - b. proporcionar en dicha solución un primer producto de reacción de poliurea en forma de partículas coloidales anisótropas, mezclando un primer poliisocianato y una primera amina y reaccionando para formar la primera poliurea *in situ* en forma de partículas coloidales anisotrópicas, y
  - c. añadir un segundo poliisocianato y/o una segunda amina para formar un segundo producto de reacción de poliurea diferente del primer producto de reacción de poliurea, y en el que el segundo producto de reacción de poliurea se precipita en presencia de partículas coloidales del primer producto de reacción.
8. La composición de la reivindicación 7 que puede obtenerse por un proceso que comprende;
  - a. Proporcionar una solución en un disolvente orgánico de un componente A que tiene al menos 2 protones ácidos C-H en metileno o metino activado y posteriormente
  - b. proporcionar en dicha solución un primer producto de reacción de poliurea en forma de partículas coloidales anisótropas, mezclando un primer poliisocianato y una primera amina y reaccionando para formar la primera poliurea *in situ* en forma de partículas coloidales anisotrópicas, después
  - c. mezclar el componente B que tiene al menos 2 grupos insaturados activados antes o después de la etapa d) y
  - d. añadir un segundo poliisocianato y/o una segunda amina para formar un segundo producto de reacción de poliurea diferente del primer producto de reacción de poliurea, y en el que el segundo producto de reacción de poliurea se precipita en presencia de partículas coloidales del primer producto de reacción.
9. El uso de las composiciones de las reivindicaciones 1 - 8 en un proceso para la fabricación de una composición reticulable por RMA.
10. Un proceso para la fabricación de una composición reticulable por RMA que comprende:

- a. Proporcionar una composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 8, preferiblemente de acuerdo con la reivindicación 8,
  - b. añadir un catalizador C, preferiblemente poco antes de su uso, que contenga o sea capaz de generar un catalizador básico capaz de activar la reacción por RMA entre los componentes A y B,
  - c. en el que la composición comprende entre el 0,1 y el 80 % en peso de disolvente (preferiblemente menos del 45 % en peso), conteniendo preferiblemente al menos el 1 % en peso de un alcohol primario,
  - d. añadir opcionalmente al menos el 0,5 % en peso de agua.
- 5
- 10 11. Una composición de revestimiento que comprende una composición reticulable por RMA que puede obtenerse por el proceso de la reivindicación 10 y otros aditivos de revestimiento.

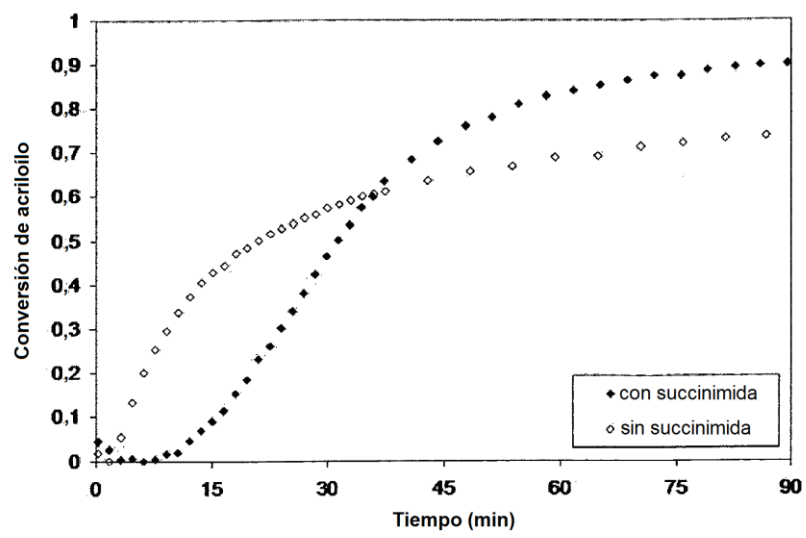


Figura 1