

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 762**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2018 PCT/EP2018/062573**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2018 WO18210846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2018 E 18724871 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3625298**

54 Título: **Un sistema de revestimiento para composiciones de revestimiento reticulables por RMA**

30 Prioridad:

16.05.2017 US 201762506651 P

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

18.09.2023

73 Titular/es:

ALLNEX NETHERLANDS B.V. (100.0%)

Synthesebaan 1

4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

GESSNER, MICHAEL ANTHONY y

BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 948 762 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

Un sistema de revestimiento para composiciones de revestimiento reticulables por RMA

La invención se refiere a un sistema de revestimiento para mejorar la adhesión de un revestimiento reticulado por RMA (Adición de Michael Real, del inglés "Real Michael Addition" a un sustrato. La invención se refiere además al uso de una composición de imprimación para mejorar la adhesión de composiciones de acabado reticulables por RMA, a un método para revestir un sustrato y a los sustratos revestidos mejorados que se pueden obtener mediante la invención.

Las composiciones reticulables por RMA son composiciones que comprenden al menos un componente reticulable por RMA que comprende los componentes A y B, cada uno de los cuales comprende al menos 2 grupos reactivos en los que los al menos 2 grupos reactivos del componente A son protones ácidos (C-H) en grupos metileno o metino activados (*grupo de donantes de RMA*), y los al menos 2 grupos reactivos del componente B son grupos insaturados activados (C=C) (*grupo de aceptores de RMA*). Estos grupos reactivos reaccionan para lograr la reticulación por reacción de Adición de Michael Real (RMA) entre dicho al menos un componente reticulable por RMA en presencia de un catalizador base (C).

Tales composiciones reticulables por RMA se describen en el documento EP2556108. Aquí se describe un catalizador especial C que es un catalizador de carbonato sustituido que se descompone en una capa de revestimiento para generar dióxido de carbono que se evapora de la capa de revestimiento de curado aplicada y una base fuerte que inicia la reacción de reticulación por RMA. El catalizador proporciona una vida útil prolongada y, al mismo tiempo, una alta reactividad cuando se aplica como una capa de revestimiento donde puede escapar el CO₂.

El problema que subyace a la invención es que las composiciones reticulables por RMA pueden mostrar propiedades de adhesión indeseablemente malas, en particular a superficies polares, por ejemplo, en aplicaciones sobre superficies metálicas.

Se conoce en la industria de los revestimientos el proporcionar sobre la superficie del metal una capa de imprimación o mejorar la adhesión con tratamientos previos de metal conocidos como el tratamiento con silano.

En los mercados industrial general, marítimo, de protección y ACE, las capas finales generalmente se aplican sobre una imprimación de epoxi-amina. Se llevaron a cabo estudios de adhesión de revestimientos basados en composiciones reticulables por RMA sobre muchos tipos diferentes de imprimaciones epoxi disponibles en el mercado que se utilizan en un amplio campo de aplicaciones de uso final, incluida la industria general, ACE y revestimientos protectores. Sin embargo, las imprimaciones epoxi conocidas no siempre dan buenos resultados de adhesión para revestimientos basados en composiciones reticulables por RMA.

El documento WO2016/166371 describe un método para mejorar la adhesión de un revestimiento reticulado por RMA que comprende las etapas de I) proporcionar una composición reticulable por RMA que comprende, II) aplicar sobre la superficie del sustrato una capa de una imprimación epoxi que comprende un aglutinante de polímero funcional epoxi y un agente de reticulación, donde la adhesión del revestimiento reticulado por RMA de la capa de imprimación epoxi se mejora mediante dicha imprimación que comprende un curado posterior de grupos funcionales X que pueden reaccionar con el componente A o B reticulable por RMA de la composición reticulable por RMA.

Sin embargo, es un inconveniente tener que modificar las imprimaciones epoxi existentes y, lo que es más importante, existe el deseo de mejorar aún más la adhesión de las composiciones de revestimiento por RMA.

De acuerdo con la invención, este problema se ha resuelto mediante un sistema de revestimiento que comprende I. una composición de revestimiento de imprimación y II. una composición de revestimiento reticulable por RMA. La composición de revestimiento de imprimación comprende a) un componente aglutinante PA que contiene una funcionalidad amina primaria bloqueada con una cetona o un aldehído, preferiblemente una cetona, b) un componente aglutinante PB que contiene grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida, preferiblemente acetoacetato-, formando los componentes PA y PB una red de aglutinante orgánico en una capa de imprimación curada. La funcionalidad amina primaria bloqueada con una cetona o un aldehído son los grupos funcionales cetimina o aldimina. La composición de revestimiento reticulable por RMA comprende a) un componente A con al menos dos protones ácidos C-H en grupos metileno o metino activados, b) un componente B con al menos dos grupos C=C insaturados activados, c) un catalizador C para catalizar la reacción de reticulación por RMA entre los componentes A y B, d) preferiblemente un moderador de reactividad D, cuyos componentes A y B de RMA forman una red de aglutinante orgánico en un revestimiento reticulado por RMA curado. Los inventores han encontrado una muy buena adhesión del revestimiento reticulado RMA curado a la capa de imprimación y el sistema de revestimiento proporciona una adherencia mejorada del revestimiento reticulado por RMA curado sobre sustratos, en particular sustratos polares como por ejemplo sustratos metálicos.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de la composición de revestimiento de imprimación especificada para mejorar la adhesión de una composición de revestimiento reticulable por RMA, en particular a sustratos polares tales como, por ejemplo, sustratos metálicos.

En otro aspecto más, la invención se refiere a un método para revestir un sustrato y a sustratos revestidos que se han revestido con el sistema de revestimiento de la invención.

Las composiciones reticulables por RMA adecuadas son conocidas en la técnica. Los documentos WO11124663, WO11124664 y WO11124665 describen composiciones reticulables por RMA con catalizador de base latente que comprende catalizador de base bloqueado con dióxido de carbono que genera una base fuerte en el desbloqueo de dióxido de carbono en la capa de revestimiento. El documento WO14166880 describe composiciones reticulables por RMA con un catalizador que no se basa en el desbloqueo de dióxido de carbono, que es particularmente adecuado para capas donde la evaporación está dificultada, por ejemplo, para capas más gruesas. Los documentos WO13050622, WO13050623, WO13050624 y WO13050574 describen composiciones reticulables por RMA con moderadores especiales de la vida útil de almacenamiento y tiempo una vez abierto. Los documentos WO16166361, WO16166381 y WO16166382 describen la composición reticulable por RMA adecuada para su uso en suelos, la composición reticulable por RMA con propiedades de curado dual y la composición reticulable por RMA con propiedades de facilidad de limpiar. En particular, se hace referencia al estado de la técnica identificado anteriormente en relación con la descripción detallada de todos los componentes de la composición reticulable por RMA A, B, C o D, su preparación, las cantidades usadas en la composición reticulable por RMA, así como los métodos de medición y definiciones y la descripción del mismo es aplicable a menos que se describa de otro modo en este documento. Las características más importantes se describen a continuación en resumen.

En general, se prefiere que el componente A sea malonato o acetoacetato, preferiblemente predominantemente un malonato, y el componente B sea acrilóilo. Se prefiere que uno o más componentes A en el componente reticulable por RMA comprenda predominantemente un tipo de componentes, lo que significa predominantemente que preferiblemente más del 50, 75, 90 y más preferentemente el 100 % de los grupos reactivos C-H en el componente A reticulable por RMA son de uno tipo de componente A, preferiblemente de malonato o acetoacetato y lo más preferiblemente que consiste predominantemente en malonato y acetoacetato como el componente A restante. El componente B más preferido es un acrilóilo.

Los componentes A y B están preferiblemente integrados en una cadena polimérica o pendientes o pendientes terminales en una cadena polimérica. Preferiblemente, uno o más componentes reticulables por RMA son uno o más polímeros elegidos del grupo de poliésteres, alquídicos, poliuretanos, poliacrilatos, resinas epoxi, poliamidas y resinas polivinílicas que contienen componentes A o B en la cadena principal, pendiente, terminal o combinaciones del mismo.

El uno o más componentes reticulables por RMA pueden ser monoméricos, pero preferiblemente al menos un componente reticulable por RMA es un componente polimérico con un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 250 g/mol, preferiblemente un polímero que tiene un M_w entre 300 y 5000, más preferiblemente entre 400 y 4000 o 500 y 3000 g/mol (según se determinado por GPC).

Las cantidades relativas de los componentes reticulables por RMA en la composición reticulable por RMA se eligen de modo que la relación molar del grupo reactivo insaturado activado C=C en el componente B a los grupos reactivos ácidos activados C-H en el componente A varía entre 0,5 y 2 y preferiblemente entre 0,75 - 1,5 o 0,8 - 1,2. En caso de que esté presente un diluyente reactivo que tenga 2 grupos reactivos C-H (por ejemplo, malonato), estos también se incluyen en la cantidad total de C-H en la proporción anterior, ya que son componentes reticulables por RMA.

La composición reticulable por RMA preferiblemente comprende además un moderador de reactividad D que comprende un grupo X-H que también es un donante de adición de Michael que reacciona con el componente B bajo la acción del catalizador C, en el que X es C, N, P, O u S para mejorar el tiempo una vez abierto y por tanto, el tiempo operativo de aplicación de una composición de revestimiento.

El grupo X-H en el componente D, preferiblemente un componente que contiene un grupo N-H, tiene un pKa (definido en un entorno acuoso) de al menos una unidad, preferiblemente dos unidades, menor que el de los grupos C-H en el componente A predominante, preferiblemente el pKa del grupo X-H en el componente D es inferior a 13, preferiblemente inferior a 12, más preferiblemente inferior a 11, lo más preferiblemente inferior a 10; es preferentemente superior a 7, más preferentemente 8, más preferentemente superior a 8,5.

El componente D comprende preferentemente 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 elegido preferentemente del grupo de una succinimida, glutarimida, hidantoína, triazol, pirazol, imidazol o uracilo sustituidos o no sustituidos, preferentemente elegido del grupo de las succinimidias, benzotriazoles y triazoles.

El componente D está presente en una cantidad entre 0,1 y 10 % en peso, preferiblemente 0,2 y 7 % en peso, 0,2 y 5 % en peso, 0,2 y 3 % en peso, más preferiblemente 0,5 y 2 % en peso con respecto a la cantidad total de componentes A o B reticulable por RMA y el componente D. El componente D está presente en una cantidad tal que la cantidad de grupos X-H en el componente D no es más del 30 % en moles, preferiblemente no más del 20, más preferiblemente no más del 10, lo más preferiblemente no más del 5% en moles con respecto a los grupos donantes C-H del componente A presente en el polímero reticulable.

- En principio, la reacción de reticulación por RMA puede catalizarse mediante cualquier base conocida en la técnica. Algunos de los catalizadores habituales de Michael son hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, hidróxidos de amonio cuaternario (como hidróxidos de tetraalquilamonio) y compuestos de amina (como compuestos de diaza, compuestos de guanidina, amidinas, incluidas amidinas cíclicas, piridina, imidazolina). Catalizadores adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP1462501.
- El catalizador C puede ser preferiblemente un catalizador de base fuerte bloqueado con dióxido de carbono, más preferiblemente un bi- o alquilcarbonato de alquil amonio cuaternario (como se describe en el documento EP2556108). Como este catalizador genera CO₂, se prefiere su uso en capas de revestimiento con un grosor de hasta 500, 400, 300, 200 o 150 micrómetros.
- Un catalizador C de base homogéneo, que es más adecuado para capas de revestimiento más gruesas, se describe en el documento EP0326723 que es un catalizador que consiste en la combinación de una amina terciaria y un epóxido o en el documento PCT/EP2014/056953 que describe un catalizador homogéneo C que es una sal de un anión básico X- de un compuesto ácido que contiene un grupo X-H en el que X es N, P, O, S o C, y en el que el anión X- es un donante de adición de Michael que reacciona con el componente B y el anión X- se caracteriza por un pKa(C) del correspondiente ácido X-H más de dos unidades menor que el pKa(A) del componente mayoritario A y que es menor que 10,5.
- En vista del hecho de que la reacción de reticulación por RMA está catalizada por una base, no se deben usar componentes ácidos en la composición de modo que la reacción de base ácida entre el catalizador C y A y, opcionalmente, D no se vea interferida. Preferiblemente, la composición está esencialmente libre de componentes ácidos.
- La composición de RMA puede comprender uno o más disolventes orgánicos necesarios para disolver ciertos componentes o para ajustar la composición de RMA a una viscosidad adecuada para su manipulación (por ejemplo, para aplicación por pulverización). Los disolventes orgánicos para uso en composiciones reticulables por RMA son disolventes de revestimiento comunes que no contienen impurezas ácidas como acetato de alquilo (preferiblemente acetato de butilo o hexilo), alcohol (preferiblemente alcohol C₂ - C₆), N-alquil pirrolidina, glicoléter, dipropilenglicol metil éter, dipropilenglicol metil éter, acetato de propilenglicol metil éter, cetonas, etc. En una forma de realización preferida, se usa un alcohol como disolvente que comprende de 2 a 12 átomos de carbono, ya que esto puede mejorar el tiempo una vez abierto.
- La cantidad de disolvente volátil puede estar entre 0 y 60, 50 o 40% en peso, pero en vista de QESH, preferiblemente la composición tiene un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) y, por tanto, la cantidad de disolvente orgánico volátil es preferiblemente inferior a 20, 15, 10, 5 y lo más preferiblemente menos del 2 o incluso del 1% en peso con respecto al peso total de los componentes A y B reticulables por RMA.
- En particular, cuando se requiere una viscosidad baja y un VOC bajo, se prefiere que la composición reticulable por RMA comprenda uno o más diluyentes reactivos que reaccionan con los componentes A o B reticulables por RMA. El uno o más diluyentes reactivos se seleccionan preferiblemente del grupo de componentes A monoméricos o diméricos, componentes B monoméricos o diméricos, compuestos A' que tienen solo 1 protón ácido reactivo (C-H) en grupos metileno o metino activados, compuestos B' que tienen solo 1 grupo insaturado reactivo (C=C), lo más preferiblemente acetoacetatos de alquilo, malonatos de dialquilo, mono o diacrilatos de peso molecular limitado. La cantidad total de disolvente orgánico volátil más disolventes reactivos varía entre 0 y 30% en peso y el disolvente orgánico volátil es menos de 5% en peso con respecto al peso total de la composición de RMA.
- Los sistemas de reticulación basados en combinaciones de componentes aglutinantes funcionales de cetimina y acetoacetato son conocidos en la técnica, y las descripciones de los componentes funcionales de cetimina y acetoacetato se pueden encontrar en el documento US5011994 o EP0199087.
- El documento US5011994 describe una cetimina incolora o un aducto de la misma y el uso como agente de reticulación en un revestimiento curable a base de resinas que contienen grupos funcionales tales como anhídrido, epoxi, isocianato, acetoacetato y carbonilo 1,3 etilénicamente insaturado, donde la cetimina es el aducto de una poliamina que tiene un grupo amino primario y uno secundario y que contiene al menos 3 átomos de carbono en una cadena lineal entre ambos grupos amino, y una cetona que no contiene más de 8 átomos de carbono y que tiene grupos metileno adyacentes al grupo carbonilo.
- El documento EP0199087 describe una composición de revestimiento líquida a base de un poliactetoacetato y una poliamina que tiene grupos amino primarios y/o secundarios y bloqueada con una cetona o un aldehído que tiene no más de 18 átomos de carbono que forman una policetimina, dicha composición se caracteriza por utilizar un poliactetoacetato específico con grupos acetoacetato presente como éster de unidades estructurales de acrilato de hidroxialquilo, metacrilato de hidroxialquilo o alcohol alílico.
- El sistema de revestimiento de acuerdo con la invención comprende preferiblemente I. una composición de revestimiento de imprimación que comprende a) un componente aglutinante PA que contiene una funcionalidad amina primaria bloqueada con una cetona o un aldehído, preferiblemente una cetona, b) un componente aglutinante PB que contiene grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida, preferiblemente acetoacetato, cuyos componentes PA y PB forman una red de aglutinante orgánico en un revestimiento de imprimación curado y II. una composición de revestimiento

reticulable por RMA que forma una red de aglomerante orgánico en un revestimiento reticulado por RMA curado.

La composición de revestimiento de imprimación puede comprender además uno o más componentes aglutinantes PC que son correactivos con el componente PA o PB, preferentemente en una cantidad inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso y más preferentemente inferior al 5 % en peso con respecto al peso total de los sólidos aglutinantes en la composición de revestimiento de imprimación. Preferiblemente, la cetona o el aldehído, preferiblemente la cetona, en el componente PA es volátil. El punto de ebullición de la cetona o el aldehído es preferentemente inferior a 200°C, preferentemente inferior a 160°C, 140°C o incluso inferior a 120°C. Una cetona o aldehído volátil tiene la ventaja de que se evapora fácilmente de la capa de revestimiento principal, llevando a que se complete el equilibrio de desbloqueo y proporciona así un curado rápido de la capa de imprimación. Se prefiere una cetona porque los aldehídos tienden a ser malolientes. Las cetonas son buenos grupos salientes. La amina primaria del componente aglutinante PA, formada después del desbloqueo de la cetona, puede formar un enlace enamina en combinación con los grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida del componente PB.

Se prefiere que la funcionalidad Fn promedio en número de los grupos cetimina o aldimina en el componente PA sea al menos 2, preferiblemente 3 y más preferiblemente al menos 4. Fn es preferiblemente inferior a 20, preferiblemente inferior a 10 y más preferiblemente inferior a 6. Además, el peso equivalente de cetimina o aldimina del componente PA es preferiblemente de al menos 120 y preferiblemente de al menos 150 g/mol y típicamente inferior a 2000, preferiblemente inferior a 1000 gr/mol. La funcionalidad Fn es el número promedio de grupos funcionales por cadena y es el peso molecular promedio en número Mn, determinado por GPC, dividido por el peso equivalente EQW, es decir, el peso molecular promedio por grupos funcionales, determinado por valoración de los grupos funcionales en la forma conocida en la técnica. La funcionalidad Fn se elige preferiblemente alta en vista de la densidad de reticulación, pero no debe elegirse demasiado alta en aras a tener una vida útil aceptable porque una alta funcionalidad da como resultado una alta reactividad que reduce la vida útil.

Un componente PA preferido es el producto de reacción de a) un compuesto de amina según la fórmula I: $H_2N\{-(CH_2)_n-NH\}_m-(CH_2)_n-NH_2$ siendo n preferiblemente 2 o 3, y siendo m preferiblemente 1 o 2, lo más preferiblemente dietilentriamina, b) epóxidos, isocianatos o dobles enlaces C=C insaturados electrodeficientes, preferiblemente acrilatos, que tienen una funcionalidad reactiva de preferiblemente al menos 2 hacia el grupo amino secundario -NH en el compuesto de amina de fórmula I, c) una cetona o aldehído que bloquea los grupos amino primarios del compuesto de amina. Preferiblemente, el componente b) anterior es un di-epoxi, por ejemplo Bisfenol A diglicidil éter. Un componente funcional de cetimina PA disponible en el mercado adecuado es, por ejemplo, Setalux 10-1440.

En el sistema de revestimiento de acuerdo con la invención, la funcionalidad Fn promedio en número de acetoacetato/acetoacetamida del componente PB es típicamente al menos 2, preferiblemente al menos 3, más preferiblemente al menos 4 y preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 10. El peso equivalente EQW de acetoacetato o de acetoacetamida del componente PB es preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 200, incluso más preferiblemente al menos 300 y preferiblemente como máximo 2500, más preferiblemente como máximo 1500, lo más preferiblemente como máximo 1200 g/mol. La funcionalidad Fn y EQW del componente PB se define de forma similar a como se ha descrito anteriormente para el componente PA. También para el componente de imprimación PB, la funcionalidad Fn se elige preferiblemente alta en vista de la densidad de reticulación, pero no debe elegirse demasiado alta en aras a tener una vida útil aceptable porque la funcionalidad alta da como resultado una reactividad alta que reduce la vida útil de almacenamiento.

En el sistema de revestimiento según la invención, el componente PB comprende un (co)-polímero acrílico en el que el grupo funcional acetoacetato es introducido a) mediante (co)-polimerización de un comonomero (met-)acrílico con funcionalidad acetoacetato o acetoacetamida, por ejemplo acetoacetoxietilmetacrilato, o b) donde el grupo funcional acetoacetato es introducido mediante transesterificación de un éster acetoacetato de un alcohol de bajo peso molecular, con una estructura de hidroxilo polifuncional de bajo, medio o alto peso molecular típicamente inferior a 1000, preferiblemente inferior a 500, más preferiblemente inferior a 250 gr/mol.

Los alcoholes de bajo peso molecular pueden ser dioles, trioles como por ejemplo trimetilolpropano, tetraoles o materiales de mayor funcionalidad; Se pueden construir estructuras de peso molecular más alto usando polioles de peso molecular más alto preconstruidos para su uso para acetoacetilación, o componentes con funcionalidad hidroxilo que quedan después de la acetoacetilación se pueden extender aún más en masa molecular mediante componentes reactivos con OH. Además de la transesterificación, también se puede usar la reacción de estructuras funcionales hidroxilo o amina con ceteno o diceteno para crear grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida, respectivamente. Setal 26-3701 es un material funcional de acetoacetato que tiene un peso molecular muy bajo y una viscosidad muy baja ya que es trimetilol propano TMP reaccionado con acetoacetato de t-butilo (t-BAA) que comprende aproximadamente 1 mol de TMP por 3 moles de t- BAA.

El componente PB también puede ser una mezcla de diferentes componentes PB. En una forma de realización particular, se puede utilizar una mezcla de polímero con funcionalidad acetoacetato de alto peso molecular con un polímero con funcionalidad acetoacetato de bajo peso molecular; por ejemplo, una resina acrílica funcionalizada con acetoacetato combinada con TMP-triacetoacetato como se describe en los ejemplos usando Setal 26-3705 (un poliéster funcionalizado con acetoacetato) y Setal 26-3701 (trimetilpropanol (TMP) funcionalizado con acetoacetato). El componente PA también puede ser una mezcla de diferentes componentes PA.

El componente PB de la composición de imprimación puede ser una resina poliacrílica o de poliéster, preferiblemente poliacrílica, que comprende grupos funcionales acetoacetato y el componente PA preferiblemente es acrílico o epoxi modificado con cetimina.

5 En el sistema de revestimiento, la cantidad total del componente aglutinante PA, componente aglutinante PB y otros componentes aglutinantes PC opcionales en la composición de imprimación es normalmente de al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60, 80 o 90% en peso con respecto al peso total de sólidos secos de la composición de imprimación sin incluir los pigmentos. La formulación de imprimación también contiene opcionalmente disolventes orgánicos, pigmentos (anticorrosivos), cargas y otros aditivos típicos para aplicaciones de revestimiento, como
10 generalmente conocen los expertos en la técnica. Preferiblemente, la composición en polvo comprende un disolvente orgánico volátil o una mezcla de disolventes, que contiene preferiblemente una cetona.

La relación de grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida en el componente PB a grupos funcionales cetimina o aldehído en el componente PA, varía entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:5 y 5:1, más preferiblemente entre 1:3 y 3:1, lo más preferiblemente entre 1:2 y 2:1. En vista de la estequiometría de los grupos reactivos de los componentes PA y PB y haciendo un uso óptimo de los grupos funcionales reticulables en la composición, se prefiere
15 que la relación sea próxima a 1. Sin embargo, es posible un exceso de grupos funcionales PA o PB. En una forma de realización preferida se utiliza un exceso de funciones cetimina o aldimina.

El sistema de revestimiento de acuerdo con la invención se usa para preparar un revestimiento sobre un sustrato en el que se aplica una capa de la composición reticulable por RMA sobre la capa de revestimiento de imprimación. El sistema de revestimiento puede tener la forma de un kit de partes que comprende una o más partes que comprenden
20 los componentes PA y PB de la composición de revestimiento de imprimación y una o más partes separadas que comprenden los componentes A, B y C de la composición reticulable por RMA.

La invención también se refiere al uso de una composición de revestimiento de imprimación que comprende un componente PA de aglutinante funcional de cetimina o aldimina, un componente PB de aglutinante funcional de acetoacetato o acetoacetamida y, opcionalmente, un disolvente orgánico T1 como imprimación sobre un sustrato para
25 mejorar la adhesión de un revestimiento reticulable por RMA.

La invención se refiere además a un método para aplicar un revestimiento reticulado por RMA sobre un sustrato, que comprende las etapas de a) aplicar sobre la superficie de un sustrato, preferiblemente un sustrato polar y más preferiblemente un sustrato metálico, una capa de una composición de revestimiento de imprimación como se ha descrito anteriormente, b) curar al menos parcialmente la capa de la composición de revestimiento de imprimación
30 para formar una capa de imprimación, preferiblemente en condiciones ambientales, preferiblemente a temperaturas entre 10 y 50 °C, c) aplicar sobre la capa de imprimación, una capa de composición de revestimiento reticulable por RMA, preferentemente como capa superior de revestimiento, d) curar la capa de revestimiento reticulable por RMA, preferentemente en condiciones ambientales, preferentemente a temperaturas entre 10 y 50°C.

Curar al menos parcialmente incluye secar al menos parcialmente para formar una capa de imprimación que todavía contiene grupos funcionales reactivos cuando se aplica una capa de la composición de revestimiento reticulable por RMA. Como un mínimo preferido, se utiliza un tiempo de evaporación mínimo entre la aplicación de la imprimación y la aplicación de la capa reticulable por RMA, normalmente una evaporación súbita de 10 minutos para evaporar rápido los disolventes de evaporación de la película de revestimiento de imprimación.
35

En una forma de realización particular, la capa de imprimación se cura solo parcialmente cuando se aplica una capa de la composición de revestimiento reticulable por RMA. Esto no solo ahorra tiempo, sino que también mejora la adhesión con la capa de revestimiento reticulable por RMA aplicada posteriormente. En vista de la apariencia del revestimiento, puede ser ventajoso tener al menos algún grado de curado. El grado de curado en el curado parcial puede establecerse por un experto en la técnica, por ejemplo, tomando menos del tiempo normal necesario para el curado completo y se puede medir la conversión de grupos funcionales, por ejemplo, por técnicas espectroscópicas.
40

Las temperaturas de curado tanto para la imprimación como para la capa de revestimiento reticulable por RMA pueden estar muy por encima de las condiciones ambientales, pero la ventaja particular de este sistema de revestimiento es que puede curarse en condiciones ambientales. Así que las temperaturas de curado pueden variar entre 0 y 100°C, pero preferiblemente entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 10 y 50°C. El curado de la imprimación normalmente se lleva a cabo en condiciones ambientales y se seca/cura durante la noche, es decir, entre 8 y 20 horas. Sin embargo, se puede alcanzar un curado más rápido forzando el secado a temperaturas elevadas.
45
50

La imprimación se puede aplicar a una diversidad de sustratos, en particular, el sustrato podría ser otra capa de revestimiento. Las capas de revestimiento adecuadas como sustratos para la imprimación incluyen revestimientos de epoxi-amina de dos componentes, revestimientos de electrodeposición catódica (CED), revestimientos de poliuretano de dos componentes y otros sistemas de revestimiento 1K o 2K de uso común. Los metales son sustratos adecuados para la imprimación, especialmente sustratos de acero, incluidos todos los tipos de acero pretratado, como acero electrorrevestido, zincado (galvanizado) y fosfatado; sustratos de aluminio que incluyen aluminio tratado con cromo y no tratados con cromo. En vista de la baja temperatura de curado, el sistema de revestimiento se puede utilizar para revestir sustratos más sensibles al calor. El sustrato puede ser un sustrato apolar como por ejemplo sustratos de
55

plástico. Ejemplos no limitantes son sustratos de ABS, sustratos de policarbonato, sustratos de ABS/policarbonato, plásticos o compuestos reforzados con fibra de vidrio y carbono, SMC (compuesto de moldeo de láminas) como combinaciones de poliéster y fibra de vidrio, especialmente las que se usan en aplicaciones de automoción, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poliamida-6, poliamida-6.6, poliolefinas (termoplásticas), poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo) y poliestireno. La imprimación también se puede aplicar sobre conjuntos multisustrato compuestos por partes metálicas y/o plásticas con varios pretratamientos y/o revestimientos diferentes, incluidos los mencionados anteriormente. Lo más preferiblemente, el sustrato es metal. La capa de revestimiento de RMA puede no ser la capa de acabado y también podría revestirse con una capa de revestimiento adicional, pero preferiblemente la capa de revestimiento de RMA es la capa de acabado, en particular cuando se utiliza un catalizador bloqueado como, por ejemplo, un catalizador de base latente bloqueada con dióxido de carbono.

La invención también se refiere a un sustrato revestido que tiene una adhesión y una resistencia mejoradas frente a la intemperie que comprende una imprimación y una capa de revestimiento formada a partir del sistema de revestimiento según cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente.

EJEMPLOS

Lo que sigue es una descripción de ciertas formas de realización de la invención, dadas únicamente a modo de ejemplo.

Prueba de adhesión:

Los resultados de adhesión indicados en los siguientes ejemplos se basan en la prueba de adhesión transversal siguiendo el protocolo de la norma ISO/DIN 2409, ASTM D3359. La clasificación se resume brevemente de la siguiente manera:

0: Los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados de la red está desprendido.

1: Desprendimiento de pequeñas escamas del revestimiento en la intersección de los cortes. Se ve afectada un área de corte transversal no significativamente superior al 5%.

2: El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes y/o en la intersección de los cortes. Se ve afectada un área de corte transversal significativamente superior al 5%, pero no significativamente superior al 15%.

3: El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes en parte o en su totalidad en grandes tiras, y/o se ha descascarillado en parte o en su totalidad en diferentes partes de los cuadrados. Se ve afectada un área de corte transversal significativamente superior al 15%, pero no significativamente superior al 35%.

4: El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes de los cortes en grandes tiras y/o los mismos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. Se ve afectada un área de corte transversal significativamente superior al 35%, pero no significativamente superior al 65%.

5: Cualquier grado de descascarillado que ni siquiera pueda clasificarse por clasificación 4.

Sustrato metálico:

Para probar la adhesión de los ejemplos dados y los ejemplos comparativos, se aplicaron películas sobre un sustrato de metal Bonderite® 1000. Bonderite® es un nombre comercial del productor alemán "Henkel".

Procedimiento general para la preparación de pintura reticulable por RMA

Se mezcla un polímero que contiene malonato (componente A reticulable por RMA) con TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano) (componente B reticulable por RMA) y el diluyente n-propanol y opcionalmente con pigmentos u otros aditivos de revestimiento y se agita hasta obtener una composición de revestimiento homogénea. Antes de la aplicación como revestimiento, todas las formulaciones mencionadas se activaron mediante la adición de la cantidad indicada de catalizador de base latente, que es una solución de hidróxido de tetrabutilamonio TBAH bloqueada reactivamente con carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, con una concentración de base de 0,7 a 0,928 meq/g. solución (ver procedimiento de preparación de soluciones de catalizador).

Preparación de resinas de poliéster malonadas MPE1

Esta resina se prepara como sigue: en un reactor provisto de una columna de destilación rellena de anillos Raschig se introdujeron 382 g de neopentilglicol, 262,8 g de anhídrido hexahidroftálico y 0,2 g de ácido butilestanoico. La mezcla se polimerizó a 240°C bajo nitrógeno hasta un índice de acidez de 0,2 mg KOH/g. La mezcla se enfrió hasta 130°C y se añadieron 355 g de malonato de dietilo. La mezcla de reacción se calentó hasta 170 °C y el etanol se eliminó a presión reducida. Las resinas se diluyeron con acetato de butilo hasta un 85 % de sólidos, para producir un material con un índice de OH de 16 mg KOH/g, GPC Mn = 1750 g/mol y un peso equivalente de malonato de 350 (C-H activo EQW 175).

Preparación de alquídico malonado MA1

MA1 es un alquídico malonado (Acure 510-300, disponible de Allnex) que utiliza aceite de coco como componente del aceite, una longitud de aceite del 30 %, un índice de OH de 108 mg KOH/g, un GPC Mn de 1800 g/mol y un Mw de 4350 g/mol. El peso equivalente de malonato de este material es 360 (peso equivalente de CH activo 180).

5 **Preparación de la pintura: pinturas A, B y C**

La **Pintura A** se preparó mezclando los componentes como se describe en la Tabla 1 a continuación. La pintura A está basada en resina de poliéster malonada. MPE1 y TMPTA.

Tabla 1: Pintura transparente de Adición de Michael Real

| Componente | Pintura A |
|---|-----------|
| MPE1 | 10,00 |
| TMPTA | 3,47 |
| Silmer ACR-D2** | 0,03 |
| Metil propil cetona | 5,00 |
| **Silmer ACR-D2 es una silicona reactiva que comprende prepolímeros de silicona multifuncionales o linealmente difuncionales con grupos extremo terminal reactivos que son acrilatos. | |

- 10 La **Pintura B** se preparó haciendo una base de molienda usando TMPTA (550-100 en la Tabla 2) y luego dejándola reposar para hacer una pintura de Adición de Michael Real con resina alquídica malonada MA1 (510-300 en la Tabla 2), TMP-triacetoacetato, (510-400 en la Tabla 2) y TMPTA (550-100 en la Tabla 2).

Tabla 2: Pintura B blanca de Adición de Michael Real

| | |
|---|----------------|
| Base de molienda | |
| 550-100 | 1005 |
| Disperbyk 163 | 63,6 |
| Cronos 2310 | 2112 |
| Dilución | |
| 510-300 | 1390 |
| 510-400 | 245 |
| 550-100 | 24 |
| isopropanol | 227 |
| MAK:IBIB 80:20 | 433 |
| TOTAL Parte A | 5499,25 |
| MAK:IBIB es metilamilcetona:isobutilisobutirato. | |
| Disperbyk 163 es: Aditivo humectante y dispersante de Byk | |
| Kronos2310 es: pigmento de dióxido de titanio | |

Ejemplos de preparación de catalizadores:

Las composiciones de catalizador se prepararon mezclando los componentes especificados en la Tabla 3.

Tabla 3: Composiciones de catalizadores

| Componente | Catalizador 1 | Catalizador 2 |
|-------------------|---------------|---------------|
| TBAH acuosa (40%) | 35,8 | |
| TBAH acuosa (55%) | | 267,6 |
| dietilcarbonato | 0 | 121,19 |
| dimetilcarbonato | 21,7 | 0 |
| n-propanol | 0 | 182,4 |
| 2-propanol | 1,5 | 0 |
| Agua DI | 19,2 | 29,88 |

5 Preparación de imprimación acrílica Ketac Ejemplo 1.

Se preparó una pintura de imprimación transparente mezclando a fondo 224,75 g de una resina acrílica con funcionalidad acetoacetato, Setalux 17-1450 con 45 g de metil amil cetona y mezclando cincuenta gramos de la misma con 9,27 g de un compuesto A funcional de cetimina y 5,43 g de metil isobutil cetona.

10 El compuesto funcional de cetimina A es un compuesto de cetimina tetrafuncional, que es el producto de reacción de 2 moles de DETA (dietilentriamina) en 1 mol de DGEPA (éter diglicídico de bisfenol A) en el que los grupos amino primarios están bloqueados como cetimina al reaccionar con un exceso de MIBK (metil isobutil cetona).

15 La pintura de imprimación transparente del Ejemplo 1 se pulverizó sobre un panel de acero de Bonderite® 1000 tratado y se dejó secar durante la noche (16 horas). Al día siguiente, se catalizaron 58,49 g de Pintura A con 1,97 g de Catalizador 1, se mezcló minuciosamente y luego se pulverizó sobre el panel imprimado y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Al día siguiente, se probó la adhesión usando la prueba de adhesión transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que era muy buena, clasificación 0 de ASTM.

Ejemplo comparativo 1: imprimación epoxi.

20 Se activó una imprimación epoxi, Aquapon 97-137, con el endurecedor 97-1200 en la proporción de volumen sugerida por el productor (PPG) y se pulverizó sobre panel de acero de Bonderite®1000 y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Al día siguiente, se catalizaron 58,49 g de Pintura A con 1,97 g de Catalizador 1, se mezcló minuciosamente y luego se pulverizó sobre el panel imprimado con epoxi y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Al día siguiente, se probó la adhesión usando la prueba de adhesión transversal como se describe en ASTM D3359 y se encontró que era muy mala, clasificación 5 de ASTM.

Preparación de imprimación poliéster Ketac Ejemplo 2.

25 Se preparó una imprimación de Ketac de poliéster pigmentado haciendo primero una base de molienda como se muestra en la Tabla 4 y luego haciendo la mezcla también como se muestra en la Tabla 4 y añadiendo y mezclando a 84,15 g del mismo (Parte A en la Tabla 4) una cantidad de 15,85 g de un compuesto A con funcionalidad cetimina.

30 Se utilizó una mezcla de dos poliésteres con funcionalidad acetoacetato diferentes (componente aglutinante de imprimación PB): Setal 26-3705 es un poliéster con funcionalidad acetoacetato. Setal 26-3701 es trimetil propanol (TMP) funcionalizado con acetoacetato. El componente con funcionalidad cetimina PA utilizado en los ejemplos es siempre el compuesto con funcionalidad cetimina A descrito anteriormente. La relación de cetimina a grupos funcionales acetoacetato en todos los ejemplos fue de 1,21 a 1.

Tabla 4: Imprimación pigmentada con Ketac

| Base de molienda | Peso | Descripción |
|------------------|--------|-----------------------------------|
| Setal 26-3705 | 123,32 | Poliéster funcional Aceto Acetato |
| Setal 26-3701 | 38,15 | Poliéster funcional Aceto Acetato |
| Disperbyk 110 | 26,07 | Pigmento dispersante |
| Vansil W40 | 60,78 | Pigmento extendedor |
| Vantalk 4000 | 60,78 | Pigmento extendedor |
| R900 | 283,63 | TiO ₂ |
| Gamma Sperse 80 | 243,17 | Carbonato de calcio |
| Heucophos ZAPP | 162,09 | Pigmento de fosfato |
| Bentone SD1 | 2,01 | Arcilla antisedimentación |
| TOTAL | 1000,0 | |

| Pintura | Peso |
|---------|-------|
| Parte A | 84,15 |

| | | |
|-----------------|-------|------------------------------|
| Setalux 10-1440 | 15,85 | Resina funcional de cetimina |
|-----------------|-------|------------------------------|

| Dilución – Parte A | | Descripción |
|----------------------------|--------|----------------------|
| Base de molienda | | |
| Acetato de n-Butilo | | Disolvente |
| Metil Amil Cetona | | Disolvente |
| Aditivo de pintura Dow n°3 | | Aditivo tensioactivo |
| TOTAL | 1000,0 | |

5 Luego, la imprimación se pulverizó sobre un panel de acero de Bonderite®1000 y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Al día siguiente se mezclaron 50 g de **Pintura B** con 1,34 g de Catalizador 2, se mezcló minuciosamente y luego se pulverizó sobre el panel con imprimación de Ketac y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Después de 3 días, se probó la adhesión utilizando la prueba de adhesión de corte transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que era muy buena, clasificación 0 de ASTM. A continuación, el panel se colocó en una cabina de pruebas QCT a 40°C y se expuso a la condensación de humedad durante 135 horas. La adhesión se probó de nuevo usando la prueba de adhesión transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que era muy buena, clasificación 0 de ASTM.

Ejemplo comparativo 2: imprimación con epoxi.

15 Se activó una pintura epoxi, Devran 201H, con endurecedor en la proporción de volumen sugerida por el productor (IP) y se pulverizó sobre panel de acero de Bonderite®1000 y se deja secar al aire durante 48 horas. A continuación, el panel imprimado con epoxi se pintó con una pintura de Adición de Michael Real mezclando 50 g de Pintura B con 1,34 g de Catalizador 2, completamente y luego se pulverizó sobre el panel con imprimación de epoxi y se dejó secar al aire durante la noche (16 horas). Después de 3 días, se probó la adhesión usando la prueba de adhesión transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que estaba bien, clasificación 3 de ASTM. A continuación, se colocó el panel en una cabina de pruebas QCT a 40°C y se expuso a la condensación de humedad durante 135

horas. La adhesión se probó de nuevo utilizando la prueba de adhesión transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que era muy mala, clasificación 5 de ASTM.

Ejemplo 3:

5 La imprimación descrita en la Tabla 4 se aplicó por pulverización a los sustratos de plástico enumerados en la Tabla 5. La imprimación se horneó luego durante 30 minutos a 65°C. A continuación, los paneles imprimados se pintaron con una pintura de Adición de Michael Real mezclando 50 g de Pintura B con 1,34 g de Catalizador 2. A continuación, el panel se horneó durante 30 minutos a 65°C. La adherencia se probó utilizando la prueba de adherencia transversal como se describe en la norma ASTM D3359 y se encontró que era buena, clasificación 0 de ASTM. A continuación, los paneles se colocaron en una cabina pruebas QCT ajustada a 40°C y se expusieron a condensación de humedad durante 168 horas. La adhesión se probó de nuevo utilizando la prueba de adhesión transversal como se describe en 10 ASTM D3359 y se encontró que era buena, clasificación 0 de ASTM.

Tabla 5: sustratos plásticos

| |
|-----------------------------|
| ABS |
| Policarbonato |
| Mezcla de policarbonato/ABS |

15 Así, la invención se ha descrito con referencia a ciertas formas de realización discutidas anteriormente. Se reconocerá que estas formas de realización son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de revestimiento que comprende
- I. una composición de revestimiento de imprimación que comprende
- 5 a. un componente aglutinante PA que contiene funcionalidad de amina primaria bloqueada con una cetona o aldehído, preferiblemente una cetona,
- b. un componente aglutinante PB que contiene grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida, preferiblemente acetoacetato,
- formando los componentes PA y PB una red de aglutinantes orgánicos en un revestimiento de imprimación curado y
- 10 II. una composición de revestimiento reticulable por RMA que comprende,
- a) un componente A con al menos dos protones ácidos C-H en grupos metileno o metino activados,
- b) un componente B con al menos dos grupos C=C insaturados activados,
- c) un catalizador C para catalizar la reacción de reticulación por RMA entre los componentes A y B,
- d) preferiblemente un moderador D de reactividad
- 15 donde los componentes A y B de RMA forman una red de aglomerante orgánico en un revestimiento reticulado RMA curado.
2. El sistema de revestimiento de la reivindicación 1, donde la composición de revestimiento de imprimación comprende además uno o más componentes aglutinantes PC que son correactivos con el componente PA o PB, preferentemente en una cantidad inferior al 20% en peso, preferentemente inferior al 10% en peso, preferiblemente inferior al del 5% en peso con respecto al peso total de los sólidos aglutinantes en la composición de revestimiento de imprimación.
- 20 3. El sistema de revestimiento de la reivindicación 1 o 2, donde la cetona o el aldehído, preferiblemente la cetona, en el componente PA es volátil, preferiblemente tiene un punto de ebullición inferior a 200°C, preferiblemente inferior a 160°C, 140°C o incluso inferior a 120°C.
- 25 4. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1-3, donde la funcionalidad promedio en número F_n de los grupos cetimina o aldimina en el componente PA es al menos 2, preferentemente 3 y más preferentemente al menos 4 y donde F_n es preferentemente inferior a 20, preferentemente 10 y más preferentemente 6 y donde preferiblemente el peso equivalente de cetimina o aldimina del componente PA es al menos 120 y preferiblemente 150 g/mol y típicamente inferior a 2000, preferiblemente inferior a 1000 g/mol, donde F_n se determina como se define en la memoria descriptiva.
- 30 5. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1-4, donde el componente PA comprende el producto de reacción de
- a. un compuesto de amina de acuerdo con la fórmula I:
- $$\text{H}_2\text{N} \{-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}\}_m\text{-(CH}_2)_n\text{-NH}_2$$
- 35 siendo n preferiblemente 2 o 3, y siendo m preferiblemente 1 o 2, lo más preferiblemente dietilentriamina
- b. epóxidos, isocianatos o dobles enlaces C=C insaturados electrodeficientes, preferiblemente acrilatos, que tienen una funcionalidad reactiva hacia el grupo amino secundario -NH en el compuesto de amina de preferiblemente al menos 2,
- c. una cetona o aldehído que bloquea los grupos amina primaria del compuesto de amina.
- 40 6. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1-5, donde la funcionalidad acetoacetato/acetoacetamida promedio en número F_n del componente PB es al menos 2, preferiblemente al menos 3, más preferiblemente al menos 4 y preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 10 y el acetoacetato o el peso equivalente de acetoacetamida del componente PB es preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 200, incluso más preferiblemente al menos 300, y preferiblemente como máximo 2500, más preferiblemente como máximo 1500, lo más preferiblemente como máximo 1200 g/mol, donde F_n se determina como se define en la memoria descriptiva.
- 45

7. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente PB comprende un (co)polímero acrílico en el que el grupo funcional acetoacetato se introduce
- a. mediante (co-)polimerización de un comonomero (met-)acrílico con grupo funcionalidad acetoacetato o acetoacetamida, por ejemplo, acetoacetoxietilmetacrilato, o
- 5 b. donde el grupo funcional acetoacetato se introduce por transesterificación de un éster acetoacetato de un alcohol de bajo peso molecular, con una estructura hidroxilo polifuncional de bajo, medio o alto peso molecular típicamente inferior a 1000, preferiblemente inferior a 500, más preferiblemente inferior a 250 g/mol, donde el peso molecular se mide como se define en la memoria descriptiva.
8. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 - 7, donde el componente PB de la composición de imprimación es una resina poliacrílica o de poliéster, preferiblemente poliacrílica, que comprende grupos funcionales acetoacetato y donde el componente PA es acrílico o epoxi modificado con cetimina.
- 10
9. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 a 8, donde la cantidad total del componente aglutinante PA, el componente aglutinante PB y otros componentes aglutinantes PC opcionales en la composición de imprimación es de al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60, 80 o 90% en peso relativo al peso total de sólidos secos de la composición de imprimación sin incluir pigmentos.
- 15
10. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 a 9, donde la proporción de grupos funcionales acetoacetato o acetoacetamida en el componente PB a grupos funcionales cetimina o aldehído en el componente PA varía entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:5 y 5:1, más preferentemente entre 1:3 y 3:1, más preferentemente entre 1:2 y 2:1.
- 20
11. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 a 10, donde la composición de revestimiento reticulable por RMA comprende un componente reticulable por RMA, siendo los componentes A predominantemente malonato o un acetoacetato, preferiblemente malonato, y siendo los componentes B un acrilóilo.
12. El sistema de revestimiento de las reivindicaciones 1 a 11, en forma de un kit de partes que comprende una o más partes que comprenden los componentes PA y PB de la composición de revestimiento de imprimación y una o más partes separadas que comprenden los componentes A, B y C de la composición reticulable por RMA.
- 25
13. Uso de una composición de revestimiento de imprimación que comprende un componente PA de aglutinante con funcionalidad cetimina o aldimina, un componente PB de aglutinante con funcionalidad acetoacetato o acetoacetamida y opcionalmente un disolvente orgánico T1 como imprimación sobre un sustrato para mejorar la adhesión de un revestimiento reticulable por RMA.
- 30
14. Un método para aplicar un revestimiento reticulado por RMA sobre un sustrato, que comprende las etapas de
- a) aplicar sobre una superficie de un sustrato, preferiblemente un sustrato metálico, una capa de una composición de revestimiento de imprimación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
 - b) curar al menos parcialmente la capa de la composición de revestimiento de imprimación para formar una capa de imprimación, preferiblemente en condiciones ambientales,
 - 35 c) aplicar sobre la capa de imprimación, una capa, preferiblemente una capa de acabado, de la composición de revestimiento reticulable por RMA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
 - d) curar la capa de revestimiento reticulable por RMA, preferiblemente en condiciones ambientales.
15. Un sustrato revestido que comprende una imprimación y una capa de revestimiento formada a partir del sistema de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o que puede obtenerse mediante el método de acuerdo con la reivindicación 14.
- 40