



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-50426

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Método para la Producción de Recubrimientos
térmicamente curados

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09D 7/12, 7/00, C08K
5/09, 5/10

71. SOLICITANTE Svenske Lantmännen Ek Fö

DOMICILIO Suecia.

74. APODERADO D. Ica María Rodríguez D' Aleman

22. BOGOTÁ, D. C., Mayo 25/06

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: SVENSKA LANTMÄNNEN EK FÖR		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Dirección: Box 301 92, S-10425, Estocolmo, Suecia Nacionalidad o domicilio: Estocolmo, Suecia Lugar de constitución: Suecia		
	Teléfono:	Fax:	
	E. Mail:		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
	Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. JOHANSSON, Mats K.G; 2. SVENSSON, Martin; 3. SUNDELL, Per-Erik Dirección: 1. Viktoriagatan 41, S-125 34 Älvsjö, Suecia; 2. Kavallerivägen 18, S-192 78 Sollentuna, Suecia; 3. Lötgatan 10, S-784 75 Borlänge, Suecia Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Suecos		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/SE2004/001734 ✓ Fecha: Nov. 25, 2004 ✓ Publicación Internacional No. WO 2005/052070 A1 ✓ Fecha: Junio 9, 2005 ✓			
6) Título (54) MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS TÉRMICAMENTE CURADOS			
7) Clasificación Internacional: C09D 7/12, 7/00, C08K 5/09, 5/10 ✓			
8) PRIORIDAD SI ☒ NO ☐	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	ESTADOS UNIDOS	NOV. 26, 2003	60/524,860 ✓
	SUECIA	NOV. 26, 2003	0303176-2 ✓
9) C mprobante de pago N°. 06-33,413 Fecha: MAYO 5, 2006 ✓			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 33,413
FECHA : MAYO 5 DE 2006

9781 2 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-050428-00000-0000
Fec: 2006-05-25 15:45:10 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tm: 11 PATENTE/IN
Evo: 370 FASENACIONALIN
Act 411 REPRESENTA/IN
Folios: 10

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE NODET Y CD. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49043936	03/05/2006	14,645,000.

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	463,000.

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

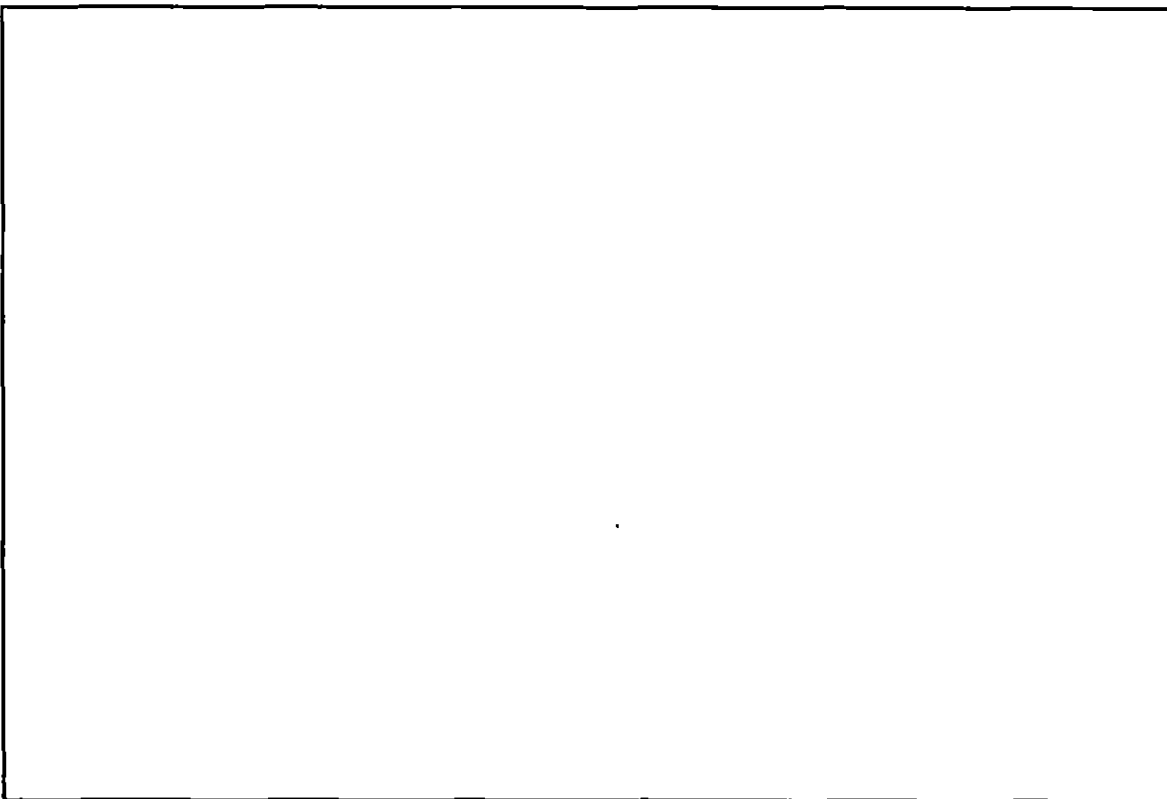
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arta final 12 x 12 y 8 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, Información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
1. Reporte Internacional de búsqueda
 2. notificación cambio de dirección del solicitante

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
9 June 2005 (09.06.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/052070 A1

- (51) International Patent Classification: C09D 7/12, (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
7/00, C09K 5/09, 5/10 kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
(31) International Application Number: PCT/SE2004/001734 CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR,
(22) International Filing Date: 25 November 2004 (25.11.2004) KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
(25) Filing Language: English PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
(26) Publication Language: English ZW.
(30) Priority Date: 60/524,860 26 November 2003 (26.11.2003) US
0303176-2 26 November 2003 (26.11.2003) SE (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), European (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NR, SN, TD, TG).
(71) Applicant (for all designated States except US): SVEN-
SKA LANTMÄNNEN EK FÖRL. [SE/SE]; BOX 301 92,
S-10424 STOCKHOLM (SE).
(72) Inventor, and
(73) Inventor/Applicants (for US only): JOHANSSON,
Mats E.G. [SE/SE]; Viktoriagatan 41, S-125 34 Älvjås
(SE). SVENSSON, Martin [SE/SE]; Kavellostråvägen 18,
S-192 78 Sollentuna (SE). SUNDELL, Per-Erik [SE/SE];
Liljungen 10, S-784 75 Borlänge (SE).
(74) Agent: DR. LUDWIG BRANN PATENTBYRÅ AB;
P.O. BOX 171 92, S-104 62 Stockholm (SE).
Declaration under Rule 4.17:
— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only
Publication:
— with international search report
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(56) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF THERMALLY CURED COATINGS

(57) Abstract: Method for production of a coating on a solid substrate comprising the steps of applying a liquid coating composition comprising a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof acting as a reactive diluent and optionally a curing agent and/or one or more additives, wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof, onto the substrate, and curing the coating by heat activation. The invention further relates to the liquid coating composition as well as a substrate comprising a coating obtained by heat activation of such a coating composition.

WO 2005/052070 A1

METHOD FOR PRODUCTION OF THERMALLY CURED COATINGS**FIELD OF INVENTION**

The present invention relates to the use of fatty acids and derivatives thereof for the production of thermally cured coatings. In coating procedures according to the present invention the amount of volatile organic solvents in the coating compositions can be reduced considerably with lower costs as well as improved environmental performance of the coating. The fatty acid or derivative functions as a reactive diluent; initially as a solvent by reducing the viscosity and allowing the coating to be applied as a liquid onto the substrate. Subsequently, the diluent is incorporated into the final coating film by a chemical reaction between the carboxyl or acyl group of the diluent and suitable groups on the resin. The fatty acid derivative may also be used to adjust the mechanical properties of the coating i.e. be incorporated as a flexibilizer in the thermoset coating. The invention further relates to coating compositions comprising fatty acids or derivatives thereof as well as substrates with coatings obtained by heat curing of such coating compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Thermally cured coatings are increasingly used industrially, particularly in the rapidly growing pre-coated sheet metal industry. The steel coils are coated with one or more coating layers and sold as pre-coated sheet metal to building, OEM and transportation industry. One layer of the coating system is often a thermally cured organic coating applied with roller application techniques. The application is normally performed with a liquid coating to form a wet-film, which then is cured thermally in a convection oven. One of the major drawbacks with this technique is that large quantities of organic solvents are needed to reduce the viscosity of the coating so it can be applied on the coil. The solvent is then evaporated during the drying and fumes incinerated to avoid solvent emissions. The use of solvents is not only an environmental problem, but does also add a significant cost to the coating since it must be taken care of in one-way or another. A significant improvement would be obtained if instead the solvent could be incorporated into the final dry coating. The same reasoning as above can also be applied to other thermally cured organic coatings where solvents are used to adjust the viscosity.

The demands on a reactive diluent can be listed as follows:

- Good solvency of the intended resin system.
- Low viscosity.

- Low volatility.
- The diluent should have a reactive group that allows it to be incorporated into the dry film.
- The reactive diluent should react under the intended curing conditions (tem-
5 perature, atmosphere, cure speed, etc.)
- The reactive diluent should not introduce inappropriate physical properties to coating for the intended application.

10 One group of monomers/molecules that have a long history in organic coatings is vegetable oils and derivatives thereof (Derksen et al). These monomers are tradi-
tionally used in air drying coating where unsaturations in the fatty acids react via
an oxidation reaction to form a thermoset network. Examples of these air-drying
systems are linseed oil coatings and air-drying alkyds. Other fatty acid systems are
based on other functional groups such as hydroxyl groups in castor oil.

15

The use of fatty acid esters as reactive diluents in order to reduce or completely re-
place the volatile organic solvents in coatings has been described previously in
many patent applications.

20 In EP 685543 DE 3803141, DE 3701410 esters of unsaturated fatty acids and vari-
ous alcohols are used as reactive diluents. In DE 4129528 and EP 357128 the reac-
tive diluents consist of fatty acid esters of various unsaturated alkyl ether alcohols.
EP 305007 and EP 305006 employ an ester consisting of both an unsaturated fatty
acid and unsaturated alcohol moiety as a reactive diluent. GB 2190672 use a reac-
25 tive diluent that combines unsaturated fatty acids with unsaturated allyl polyols in
an ester. Although these reports claim the use of reactive diluents in a multitude of
binder and resins systems, in all these cases the incorporation of the reactive dilu-
ent is obtained via a reaction of unsaturated bonds in the diluent with the binder
and the diluent molecules. The reaction is typically cured by air-drying.

30

In DE 19533168 and US 4,877,838 the reactive diluents consist of esters contain-
ing reactive epoxide groups either in the fatty acid or the alcohol moiety. In these
cases the reaction of the diluent with the coating system is a ring-opening reaction
between the diluent and reactive hydroxyl groups in the resin and the diluent.

35

In US 4,477,534 the resin contain unsaturated fatty acid esters and the reactive diluent an air drying vinyl oxazoline ester. The diluent reacts in air with the unsaturated bonds in the resin.

- 5 Fatty acid derivatives have also been reported in several patents related to heat-curable coatings. In JP 09137078, esters of unsaturated conjugated fatty acids and polyhydric alcohols are used a base for paints that claims to be heat or light curable. The curing takes place by the reaction of the unsaturated fatty acid groups. Similarly, in BE 805300 unsaturated fatty acid groups are used in the binder. The
10 curing takes place at an elevated temperature through the reaction between the unsaturated fatty acids.

- Several inventors report the use of fatty acid esters in epoxy resins in heat curing systems. JP 08325509 use a thermosetting water-dispersible epoxy resin contain-
15 ing fatty acids and P-bonded hydroxyl groups to obtain a coating suitable for metals. JP 63248869 use an epoxy resin obtained by reacting epoxy compounds with fatty acids. The resin is suitable for printing on metals. In both these reports the fatty acid is incorporated in the resin before application on the surface. The curing takes place via radical polymerisation of unsaturated prepolymers in the resin and
20 amine-containing hardeners. US 4,962,179 reports a different approach using epoxide modified fatty acid in the form of epoxidised vegetable oils. The coating cures upon heating through the reaction between epoxide group of the fatty acid with amines in the coating formulation.

- 25 In DD 257442 the solvent content of the coating is reduced by modifying the alkyd binder with a dicyclopentadiene fatty acid ester derivative. In US 4,100,046 the cycloalkenyl group is added to an fatty acid to obtain a heat-curable binder. In both these report the fatty acid is incorporated in the resin prior to application and not used as diluent in the system. The curing reaction takes place by the reaction
30 of unsaturated cycloalkenyl groups.

In JP 2000212483 a polyglycerin ester of fatty acids is added to an aqueous paint. The ester does not reduce the viscosity (i.e. act as a diluent) or take part in the curing of the coating.

Fatty acid esters have also been used in heat curable powder coatings. In NL 1009254 unsaturated fatty acid ester is used to improve adhesion and appearance after curing. In JP 06345822 a fluorine powder resin contains esters of fatty acid and unsaturated vinyl alcohol. In neither of these examples the fatty acid ester act as a diluent since the coatings are solids and not liquids.

These examples demonstrate the need to find ways of reducing the use of solvents in coatings. It also shows the great interest in fatty acid esters as an ingredient in the paint formulations. When fatty acids are used as the reactive part of the formulations it is either as unsaturated compounds capable of curing with the air, or as epoxides reacting with other components in the formulation.

SUMMARY OF THE INVENTION

The concept of the invention is to replace or at least considerably reduce the amount of evaporating solvents in thermally cured liquid coatings by using a fatty acid or fatty acid derivative as reactive diluents.

The present invention employs a significantly different reaction to previously described systems when fatty acid derivatives have been used as reactive diluents.

The present invention describes the use of the carboxyl or acyl group of a fatty acid ester or a derivative thereof, as the reactive site when the diluent is reacted into the network. The fatty acid derivative is preferably an amide, an anhydride or an ester, in particular an alkyl ester, of a fatty acid. The carboxyl or acyl group is reacted chemically with the coating resin to form an integrated part of the dry film. Chemical reactions involving carboxylic acid or esters thereof are very suitable for thermally activated curing and a high reaction rates can be obtained at high temperatures.

Fatty acid derivatives have a long history in coatings and the incorporation of them into coating resins via esterification / transesterification is well documented. The use of these reactions is however always performed during the resin synthesis in chemical reactors. The present invention employs analogous chemistry, but with the difference that this reaction is performed after that the coating formulation has been applied as a thin film on a substrate. This allows the fatty acid derivatives to be used as a viscosity reducer in the coating formulation, thus reducing the need for conventional solvents.

Previous described inventions using fatty acid derivatives as reactive diluents all employ other functional groups and drying mechanisms than the reactions presented in this invention.

5

The most common way is to use unsaturated fatty acids, which react with atmospheric oxygen under ambient conditions to form a dry film (e.g. in EP 685543). This is normally called "air-drying" coatings. This approach is limited to unsaturated fatty acids where the alkene group in the fatty acid makes an oxidative crosslinking possible. The presence of atmospheric oxygen is also necessary for the curing. Air-drying is normally considered to be a rather slow curing process not suitable for industrial coatings where a high processing rate is of importance.

Reactive diluents based on fatty acids with other functional groups have also been described previously in thermally and radiation curable systems. These are for example fatty acids with either hydroxy-, epoxy or acrylate groups attached to the carbon chain of the fatty acid. Hydroxyfunctional fatty acids exist in for example castor oil where the hydroxyl group is situated on the 12th carbon on ricinoleic acid. Epoxy groups are normally introduced by oxidation of alkene groups in unsaturated fatty acids and acrylates by chemically modifying the hydroxy group on ricinoleic acid. Reactive diluents based on these structures can be used in coating systems but several drawbacks exist compared to the present invention.

Fatty acids are normally present as mixtures where a fraction of the fatty acids have the functional group possible to chemically react with the intended curing reaction. Unreacted fatty acid derivatives may migrate to the coating surface and cause changes in properties with time. This is valid for all aforementioned reactive diluents based on fatty acid derivatives with reactive groups present on the carbon chain, but not for the present invention since all reactive diluents according to the invention contain a carboxyl or acyl functional group. A chemical conversion, such as acrylation, is furthermore normally accompanied with an increase in molecular weight and polarity which both increases the viscosity. One purpose of a reactive diluent is to reduce the viscosity of the system to allow the paint to be applied as a thin film on a substrate why this is a negative side-effect of these systems. The present invention is based on reactive diluents that do not suffer from this drawback.

Φ
10

Advantages of the present invention can be summarised as follows:

All fatty acid alkyl esters contain a reactive group i.e. mixtures of fatty acids can be used while retaining a functionality of one. The risk of unreacted fractions of fatty acids in the coating is therefore strongly reduced.

- 5 The alkyl esters are preferably monofunctional and can only be reacted with the polyfunctional resins, thus, all of the diluent contribute to produce a thermoset network. The use of triglycerides changes this but the viscosity is also higher in this case.

- 10 The reactive diluent can be reacted with any coating resin having a functional group that is reactive towards a carboxylic acid or ester thereof.

The reactivity is suitable for coating systems cured thermally at high temperatures and short time, since esterifications / transesterifications can be very rapid at high temperatures.

- 15 Alkyl fatty acids have low viscosity and low volatility making them suitable as viscosity reducers for liquid coatings.

The fatty acid derivative could furthermore be used to adjust the flexibility of the coating.

Atmospheric oxygen does not affect the described curing reaction.

20 **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

- The invention is based on two or optionally three film forming components A, B, and C that together can be formulated to a thermally curable liquid coating. Component A is a polyfunctional coating resin capable of forming a thermoset either by itself or together with a curing agent, B, upon heat activation. Examples of such
- 25 resins (component A) are alkyd resins, polyester resins, polyacrylate resins or poly-metacrylate resins with either hydroxyl, carboxylic acid or epoxy functional groups suitable for crosslinking reactions. Phenolic and amino resins are other examples. The curing agents (component B) are typically amino compounds such as hexa-methoxymethylolmelamine or epoxyfunctional curing agents such as bis-phenol-A-
- 30 diglycidyl ether or triglycidylisocyanurate (TGIC). Other curing agents could be phenolic-, hydroxyl-, amine-, carboxylate, or isocyanate-functional crosslinkers capable of reacting with the component A. Component C is a reactive diluent capable of reacting with A and/or B to form an integrated part of the dry film upon heat activation. Component C is a, saturated or unsaturated, fatty acid or fatty acid derivative,
- 35 in particular an ester, anhydride or amide, where the carboxyl group is the functional group capable of reacting with component A and/or B. In addition to the car-

boxylic or acyl groups used for reactions according to the present invention component C might contain other functional groups participating to some extent in the reaction with other components in the composition. At room temperature component C is a liquid, has a low viscosity and is not volatile. The function of C is to reduce the viscosity of the coating so it can be applied as a liquid coating onto a substrate with reduced amount of conventional organic solvents that evaporate upon drying. The demand on low viscosity limits the carbon chain length of the fatty acid to maximum 22 carbons. The ester could either be a monofunctional ester, such as an alkyl ester, e.g. a methyl, isopropyl, ethyl ester, or a polyfunctional ester, such as a glycerol ester, of fatty acids.

The coating is formulated in appropriate ratios of components A, B, and C together with other components such as co-solvents, pigments, catalysts, and other additives, including solid particles, to form a wet-paint with a viscosity suitable for wet-film application such as roller application. Components A, B and C should be selected so that phase separation is avoided during the curing process. In a preferred embodiment of the invention a resin of a relatively high functionality ($\text{OH} > 3$ mol/mol) and yet a low polarity is used as component A and rapeseed oil methyl ester (RME) used as component C. The coating is then applied on to a substrate and cured by heat activation. Suitable substrates for the coating are any material that can sustain a heat activated curing. A typical substrate is a metal surface, optionally pretreated e.g. with zinc or phosphate, in order to introduce corrosion resistance as well as the desired adhesive properties. Such an example is surface modification of a steel coil, which is coated with a coating composition, using a roller applicator, and cured at temperatures above 200 °C. A preferred oven temperature at present is at least 100 °C, more than 200 °C and in particular higher than 250 °C. A preferred way of using the invention is in coil-coating of steel sheet performed in an oven having an air-temperature of 300°C, and at a maximum substrate temperature of 240°C. However, the temperature required in a specific application will depend on the catalyst present in the composition as well as how long said composition is subjected to the curing conditions. This can easily be determined by the skilled person in a given situation.

The curing temperature and time has to be selected so that volatility of component C at this temperature is not significant. As an example, the volatility of RME was assessed both by itself (neat) and as a part of a coating formulation while slowly

increasing the temperature (up to 300°C). At the typical substrate temperature (240°C) 23% of the neat RME had evaporated. At 300°C all of the neat RME had disappeared, but only 50% of the RME in the formulated product. The amount of component C that evaporates depend on the relative rate of reactivity with the resin (component A) and the atmosphere, as well as the phase stability of the formulation and the volatility. A fast reaction with the resin prevents evaporation. Fast reactions can be achieved by the use of catalysts, higher functionality on the resin and a better phase contact between the components in the formulation. When the same measurements were repeated in a nitrogen atmosphere similar values were obtained. This indicates that under these conditions the RME is not incorporated primarily through oxidative reactions as described in EP 685543, DE 3803141, DE 3701410, etc. In addition, a saturated ester (methyl stearate) was used instead of RME. This ester cannot undergo oxidative reactions, but still displayed an incorporation in the final film to a similar extent as mixtures with RME.

The incorporation of the fatty acid derivative was also noticed in the change of coating properties. Formulations with increasing amount of RME was applied on steel surface and cured under normal curing conditions (air temperature of 300°C, 37 seconds, final substrate temperature of 240°C). The films obtained in this way showed a drop in T_g from 45°C to 35°C as the amount of RME added was increased from 0 to 10%. To ensure that the RME was not present as unreacted product, the films were extracted with hexane and the extract weighed and analysed for fatty acid methyl esters. The differences in the amount extracted from coatings free from RME and those containing up to 15% RME, showed that only ca. 10% of the diluent had not reacted with the film. An even lower amount of unreacted ester could be achieved by choosing different catalysts, resins or curing conditions.

At this stage best results have been obtained with a coating composition, wherein the resin is a hydrofunctional polyester with a functionality of at least 3 OH, the curing agent a hexamethoxymethyl melamine, and the reactive diluent a methyl ester of rapeseed oil. The coating composition was applied to a steel surface and curing carried out at 300°C for 37 seconds.

Accordingly the inventions in a first aspect relates to a method for production of a coating on a solid substrate comprising the steps of applying a liquid coating composition comprising

a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof and optionally a curing agent and/or one or more additives,

wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof,

5 onto the substrate, and

curing the coating by heat activation.

Further the invention relates to a solid substrate having a coating produced according to a method comprising the steps of

10 applying a liquid coating composition comprising

a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof and optionally a curing agent and/or one or more additives,

wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof,

15 onto the substrate, and

curing the coating by heat activation

In one embodiment of the invention the coating produced on a substrate is released from the substrate whereby a thin film is formed. In this case the substrate surface and the cured coating has difference in surface energy that prevents adhesion to the surface, while the cohesion in the film is strong enough to prevent rupture as it is released from the substrate.

25 According to a further aspect of the invention a liquid coating composition is provided, capable of curing by heat activation. The composition comprises

a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof and optionally a curing agent and/or one or more additives,

wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof.

30

EXAMPLES

Example 1

35 **Materials**

A. Hydroxyfunctional polyester:

E
14

Acid value: 8 mg KOH /g resin, 0.14 mmol acid / g resin

Hydroxyl value: 121 mg KOH/g resin, 2.15 mmol OH/g resin

T_g -6°C

Molecular weight, M_n: 1530 g/mol

- 5 70% dry content (w/w), solvent: Solvesso 100 (CAS-nr: 64742-95-6, branched backbone

Functionality (mole/moles resin): 3.3 OH, 0.2 acid

Supplied by: Akzo Nobel Nippon Paint AB, Gamlebyen, Sweden

- 10 B. Hexamethoxy methyl melamine (HMMM):

C₁₂N₆O₆H₂₀

Molecular weight: 390 g/mol

Functionality: 6

Supplied by: Akzo Nobel Nippon paint AB

- 15

C1. Fatty Ester Methyl Esters (FAME):

C₁₉O₂H₃₈, (Rape seed oil methyl ester, Methyl oleate, methyl stearate etc.)

Molecular weight: 296 g/mol

Functionality: 1

- 20 Supplied by Svenska Lantmännen, Tradename: RME

C2. Fatty Ester Methyl Esters (FAME):

C₁₈O₂H₃₆, (methyl stearate)

Molecular weight: 298.5 g/mol

- 25 Functionality: 1

Purchased by Lancaster.

Catalyst: p-dodecyl benzyl sulphonic acid (DDBSA)

- 30 Mixture 1

A. polyester mixture (70% dry content)	121.4 g	183.3 mmol OH
--	---------	---------------

B. HMMM	15 g	230.8 mmol methylol
---------	------	---------------------

C1. RME	0 g	0 mmol
---------	-----	--------

DDBSA	1.36 g	
-------	--------	--

- | | | |
|----------|----------|----------------------|
| 35 Total | 137.76 g | (73.6 % dry content) |
|----------|----------|----------------------|

4
5**Mixture 2**

As mixture 1 but 5 g (16.9 mmol ester) of C1 (RME) added.

Mixture 3

- 5 As mixture 1 but 10 g (33.8 mmol ester) of C1 (RME) added.

Mixture 4

As mixture 1 but 15 g (50.7 mmol ester) of C1 (RME) added.

10 **Mixture 5**

As mixture 1 but 6 g (20.1 mmol ester) of C2 (MSE) added.

Application and curing

- 15 The mixture was applied on a steel substrate (0.6 mm thick) with a 16 μ m wire bar applicator to give a dry film thickness of 10 μ m. The coating was then cured for 37 second in an oven at 300°C and then rapidly cooled in cold water. A peak metal temperature (PMT) of 241°C was obtained for the coating. The final coating had high gloss, good adhesion, and pencil hardness H. The coating from mixture 4 was slightly yellowed contrary to the films from mixture 1-3 and 5, that showed no yellowing. These properties were comparable to the properties of a coating prepared using volatile organic solvents instead of FAME.
- 20

Testing of mechanical properties

- 25 The mechanical properties were determined with a TA-instrument DMA Q800 on free-standing films in tensile mode. Free-standing films were obtained by cutting strips of the coatings and removing them from the metal sheet with a scalpel. The tensile modulus and glass transition were determined for cured films based on mixtures 1-3. The Tg's as determined by the onset of drop in modulus were 45, 35, 30°C for films from mixtures 1, 2, and 3 respectively. This shows that an increasing amount of RME softens the films and shifts the Tg's to lower values and that the amount of RME can be used as a tool to adjust the Tg of the cured coating.
- 30

Assay of unreacted FAME in coating

- 35 Strips of the coatings were extracted with n-hexane. The extract was evaporated and the residue recovered. The amount of extract was very low, approx 0.1 mg/mg coating. The extract was analysed using gas-chromatography to identify unreacted

FAME and fatty acids. In Table 1 the amount of FAME and fatty acids as percent (w/w) of coating strip is presented.

Table 1:

Coating from formulation	FAME+fatty acids
Mixture 1	0.2%
Mixture 2	0.6%
Mixture 3	1.3%
Mixture 4	0.3%
Mixture 5	0.6%

5 The amount indicates that ca 10% of the FAME in the formulation is unreacted.

Example 3

In order to ascertain that the FAME was not lost through evaporation during the curing process, the weight loss was monitored during heating using Thermal Gravimetric Analysis (TGA). In this set-up the temperature increase and air convection from the real coil coating conditions could not exactly be copied. In the instrument the temperature was increased from 30°C to 300°C at a rate of 20°C/minute, the sample was subsequently left for 5 minutes at 300°C. A slow stream of air or nitrogen was passed over the sample. An aliquot of approximately 30 mg of the formulation was placed in an alumina cup with a surface area of 1.5 mm².

Mixtures 1 to 4 as in Example 1.

Mixture 6: As mixture 1 but 10g (33.5 mmol ester) of C2 (MSt) added.

20 The weight loss recorded is due to several processes: (i) evaporation of the solvent in the polyester, (ii) thermal breakdown of the polyester, (iii) evaporation of the FAME. In Table 2 the weight loss (as % w/w of the total mixture) after subtraction of the loss attributable to the solvent is presented:

25 Table 2:

Formulation	Weight loss 240°C	Weight loss 300°C
-------------	-------------------	-------------------

17

Mixture 1	0.1%	6%
Mixture 2	2.0%	10%
Mixture 3	1.7%	10%
Mixture 4	2.4%	12%
Mixture 6	3.6%	10%
Neat RME	23%	99%

These measurements indicate that at 300°C neat RME has evaporated completely from the metal surface. In formulation with polyester approximately 50% of the RME remain in the coating at this temperature. At 240°C, which is the typical PMT for coil coating, approximately 75% of the RME remains in the formulation.

In Table 3 the weight loss (as % w/w) at curing in nitrogen atmosphere after subtraction of the loss attributable to the solvent is presented:

10 Table 3:

Formulation	Weight loss 240°C	Weight loss 300°C
Mixture 1	1.3%	6%
Mixture 2	1.0%	7.5%
Mixture 3	3.5%	16%
Mixture 4	4.5%	13%
Mixture 6	3.1%	10%
Neat RME	23%	99%
Neat MSt	10%	34%

The differences to between the measurements in nitrogen and air are very small indicating that oxidative reactions are not a predominant way for the FAME to be incorporated in the film.

15

Example 3

Materials

A. Hydroxyfunctional polyester:

20 Acid value: 8-12 mg KOH /g resin => 0.14 mmol acid / g resin

Hydroxyl value: 120 mg KOH /g resin => 2.14 mmol OH / g resin

Tg: -6°C

Mn: 2500 g/mol

60% dry content (w/w), solvent: xylene

Branched backbone

Functionality: 5.3 OH, 0.5 acid

5 Supplied by: Beckers Industrial Coatings

B. Hexamethoxy methyl melamine (HMMM):

C₁₂N₆O₆H₃₀

Molecular weight: 390 g/mol

10 Functionality: 6

Supplied by: Beckers Industrial Coatings

C3. Fatty Ester Methyl Esters (FAME):

C₁₉O₂H₃₈, (methyl linoleate, methyl oleate etc.)

15 Molecular weight: 296 g/mol

Functionality: 1

Supplied by Svenska Lantmännen, Tradename: Linutina

Catalyst: Sulphuric acid

20

Composition

polyester mixture (60% dry content)	7.55 g	9.7 mmol OH
HMMM	1.25 g	19.2 mmol methylol
FAME	0.52 g	1.76 mmol ester
Catalyst	0.024 g	
Total	9.34 g	(67.7 % dry content)

Application and curing

25 The mixture was applied on a chromated steel substrate (0.6 mm thick) with a 16 µm wire bar applicator to give a dry film thickness of 10 µm. The coating was then cured for 37 seconds in an oven at 300°C and then rapidly cooled in cold water. A peak metal temperature (PMT) of 241°C was obtained for the coating. Final FAME content in the coating was approximately 8% (w/w). The final coating had high gloss, good adhesion, no yellowing, and pencil hardness H. These properties were

30 comparable to the properties of a coating prepared using volatile organic solvents instead of FAME.

REFERENCE

Derksen, J.T.P., F.P. Cuperus, and P. Kolster, Renewable resources in coatings technology: a review. *Progress in Organic Coatings*, 1996. 27(1-4): p. 45-53

CLAIMS

1. A method for production of a coating on a solid substrate comprising the steps of applying a liquid coating composition comprising
- 5 a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof and optionally a curing agent and/or one or more additives,
- wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof, onto the substrate, and
- 10 curing the coating by heat activation.
2. The method according to claim 1, wherein the polyfunctional resin is an alkyd, a polyester, polyacrylate, polymethacrylate, phenolic, or amino resin.
- 15 3. The method according to claim 1 or 2, wherein the curing agent is an amino compound, e.g. hexamethoxymethylolmelamine, an epoxyfunctional compound, e.g. bisphenol-A-diglycidyl ether or triglycidylisocyanurate, or a phenolic-, hydroxyl-, amine-, carboxylate or isocyanate functional crosslinker
- 20 4. The method according to any one of claims 1-3, wherein the fatty acid derivative is a monofunctional ester, e.g. such as an alkyl, e.g. methyl, or a polyfunctional ester, e.g. glycerol ester.
5. The method according to any one of claims 1-4, wherein the fatty acid or derivative thereof has a carbon chain length of not more than 22 carbon atoms.
- 25 6. The method according to any one of claims 1-5, wherein the substrate is a metal surface, e.g. steel, optionally pre-treated to be corrosion resistant and adhesive to the coating composition.
- 30 7. A solid substrate having a coating produced according to the method of any one of claims 1-6.
8. A liquid coating composition, capable of curing by heat activation, comprising
- 35 a polyfunctional resin, a fatty acid or derivative thereof and optionally a curing agent and/or one or more additives,

21 \$

wherein the resin comprises functional groups capable of reacting with carboxyl or acyl groups of the fatty acid or derivative thereof.

5 9. The coating composition of claim 8, wherein the polyfunctional resin is an alkyd, polyester, polyacrylate, polymethacrylate, phenolic or amino resin.

10 10. The coating composition according to claim 8 or 9, wherein the curing agent is an amino compound, e.g. hexamethoxymethylolmelamine, an epoxyfunctional compound, e.g. bis-phenol-A-diglycidyl ether or triglycidylisocyanurate, or a phenolic-, hydroxyl-, amine-, carboxylate or isocyanate functional crosslinker.

15 11. The coating composition according to any one of claims 8-10, wherein the fatty acid derivative is a monofunctional ester, e.g. such as an alkyl, e.g. methyl, or a polyfunctional ester, e.g. glycerol ester.

12. The composition according to any one of claims 8-11, wherein the fatty acid or derivative thereof has a carbon chain length of not more than 22 carbon atoms.

22

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS**TÉRMICAMENTE CURADOS****CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se relaciona con el uso de ácidos grasos y derivados de éstos para la producción de recubrimientos térmicamente curados. En los procedimientos de recubrimiento de acuerdo con la presente invención la cantidad de solventes orgánicos volátiles en las composiciones de recubrimiento se pueden reducir considerablemente sin disminuir los costos así como también el desempeño ambiental mejorado del recubrimiento. El ácido graso o derivado funciona como un reactivo diluyente; inicialmente como un solvente al reducir la viscosidad y permitirle al recubrimiento ser aplicado como un líquido sobre el sustrato. Subsecuentemente, el diluyente se incorpora en la película de recubrimiento final mediante una reacción química entre el carboxilo o grupo acilo del diluyente y los grupos adecuados sobre la resina. El derivado de ácido graso también se puede utilizar para ajustar las propiedades mecánicas del recubrimiento es decir ser incorporado como un flexibilizador en el recubrimiento de termocurado. La invención se relaciona además con composiciones de recubrimiento que comprenden ácidos grasos o

23

derivados de éstos así como también sustratos con recubrimientos obtenidos mediante curado con calor de tales composiciones de recubrimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los recubrimientos térmicamente curados están siendo utilizados crecientemente en la industria, particularmente en la industria metálica de láminas pre recubiertas que esta creciendo rápidamente. Las bobinas de acero son recubiertas con una o más capas de recubrimiento y se venden como metal de lámina pre recubierta para construcción, OEM y la industria del transporte. Una capa del sistema de recubrimiento es a menudo un recubrimiento orgánico cuidado térmicamente aplicado con técnicas de aplicación con rodillo. La aplicación se desarrolla normalmente con un recubrimiento líquido para formar una película húmeda, la cual es luego curada térmicamente en un horno de convección. Uno de los principales inconvenientes con esta técnica es que grandes cantidades de solventes son necesarias para reducir la viscosidad de recubrimiento de tal forma que éste pueda ser aplicado sobre la bobina. El solvente es luego evaporado durante el secado y se incinera en los humos para evitar emisiones de solvente. El uso de solventes no es solo un problema ambiental, sino que también le agrega un costo significativo al recubrimiento en razón a que se debe tener

cuidado en uno u otro sentido. Una mejora significativa se obtendría si en su lugar el solvente se pudiera incorporar en el recubrimiento seco final. El mismo razonamiento anterior también se podría aplicar a otros recubrimientos orgánicos térmicamente curados donde se utilizan solventes para ajustar la viscosidad.

Las demandas sobre un diluyente reactivo se pueden listar como sigue:

- Buena solvencia del sistema de resina pretendido
- Baja viscosidad
- Baja volatilidad
- El diluyente tiene un grupo reactivo que le permite ser incorporado en la película seca.
- El diluyente reactivo debe reaccionar bajo las condiciones de curación (temperatura, atmósfera, velocidad de cura etc.)
- El diluyente reactivo no debe introducir propiedades físicas inapropiadas al recubrimiento para la aplicación pretendida.

Un grupo de monómeros/moléculas que tienen una larga historia en los recubrimientos orgánicos son los aceites vegetales y los derivados de éstos (Derksen et al.). Estos monómeros son tradicionalmente utilizados en recubrimientos

25 26

secados al aire donde las instauraciones en los ácidos grasos reaccionan por vía de una reacción de oxidación para formar una red termocurada. Ejemplos de estos sistemas secados al aire son los recubrimientos de aceite de linaza y los alquidos secados al aire. Otros sistemas de ácidos grasos están basados en otros grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo en aceite de castor.

El uso de ésteres de ácidos grasos como diluyentes reactivos con el fin de reducir o reemplazar completamente los solventes orgánicos volátiles en los recubrimientos se ha descrito previamente en muchas solicitudes de patente.

En la EP 685543 DE 38031141, DE 3701410 los ésteres de ácidos grasos insaturados y varios alcoholes son utilizados como diluyentes reactivos. En la DE 4129528 y la EP 357128 Los diluyentes reactivos consisten de ésteres de ácidos grasos de varios alcoholes de alquil éteres insaturados. La EP 305007 y la EP 305006 emplean un éster que consiste tanto de ácido insaturado como de una porción de alcohol insaturado como diluyente reactivo. La GB 2190672 utiliza un diluyente reactivo que combina ácidos grasos insaturados con alil polioles insaturados en éster. Aunque estos reportes reivindican el uso de diluyentes reactivos en una multitud de sistemas ligadores y de resinas, en todos estos casos la incorporación del diluyente reactivo se obtiene por vía de

26

una reacción de enlaces insaturados en el diluyente con el ligador y las moléculas diluyentes. La reacción se cura típicamente mediante secado al aire.

En la DE 19533168 y la US 4,877,838 los diluyentes reactivos consisten de ésteres que contiene grupos epóxido reactivos o en el ácido graso o en la porción alcohol. En estos casos la reacción del diluyente con el sistema de recubrimiento es una reacción de apertura de anillo entre el diluyente y los grupos hidroxilo reactivos en la resina y el diluyente.

En la US 4,477,534 la resina contiene ésteres de ácidos grasos insaturados y el diluyente reactivo un éster de vinil oxazolina secado al Aire. El diluyente reacciona en el aire con los enlaces insaturados en la resina.

Los derivados de ácido graso también se han reportado en varias patentes relacionadas con recubrimientos curables con calor. En la JP 09137078, los ésteres de ácidos grasos conjugados insaturados y los alcoholes polihídricos utilizan una base para pinturas que reivindica ser curable con calor o luz. El curado tiene lugar mediante la reacción de los grupos ácido insaturados. De manera similar, en la BE 805300 los grupos ácidos grasos insaturados son utilizados en el

ligador. El curado tiene lugar a una temperatura elevada a través de la reacción entre los ácidos grasos insaturados.

Varios inventores reportan el uso de ésteres de ácido graso en resinas epoxi con calor. La JP 08325509 utiliza una resina epoxi dispersable en agua termocurada que contiene ácidos grasos y grupos hidroxilos P-unidos para obtener un recubrimiento adecuado para los metales. En la JP 63248869 se utiliza una resina epoxi obtenida al hacer reaccionar compuestos epoxi con ácidos grasos. La resina es adecuada para imprimir sobre metales. En ambos estos reportan que el ácido graso se incorpora en la resina antes de la aplicación sobre la superficie. El curado tiene lugar por vía de polimerización de radical de prepolímeros insaturados en la resina y endurecedores que contienen amina. La US 4,962,179 reporta una aproximación diferente que utiliza ácido graso modificado con epóxido en la forma de aceites vegetales epoxidizados. El recubrimiento cura luego de calentamiento a través de la reacción entre el grupo epóxido del ácido graso con aminas en la formulación de recubrimiento.

En la DD 2574442 el contenido de solvente de recubrimiento se reduce al modificar el ligador alquilo con un derivado de éster de ácido graso dicitlopentadieno. En la US 4,100,046 el grupo cicloalqueno se agrega a un ácido graso para obtener un ligador curable con calor. En ambos

estos reportan que el ácido se incorpora en la resina antes de la aplicación y no se utiliza como diluyente en el sistema. La reacción de curado tiene lugar mediante la reacción de los grupos cicloalquénilo insaturados.

En la JO 2000212483 un éster de poliglicerina de ácidos grasos se agrega a una pintura acuosa. El éster no reduce la viscosidad (es decir actúa como un diluyente) toma parte en el curado del recubrimiento.

Los ésteres de ácido graso también han sido utilizados en los recubrimientos de polvo curables con calor. En la NL 1009254 el éster de ácido graso insaturado se utiliza para mejorar la adhesión y la apariencia después del curado. El JP 06345822 una resina de polvo de flúor contiene ésteres de ácido graso de un vinil alcohol insaturado. En ninguno de estos ejemplos el éster de ácido graso actúa como un diluyente en razón a que los recubrimientos son sólidos y no líquidos.

Estos ejemplos demuestran la necesidad de encontrar maneras de reducir el uso de solventes en los recubrimientos. Esto también muestra el gran interés en los ésteres de ácido graso como un ingrediente en las formulaciones de pintura. Cuando los ácidos grasos son utilizados como la parte reactiva de las formulaciones estos son como compuestos

insaturados capaces de curar con el aire, o como epóxidos que reaccionan con otros componentes en la formulación.

RESUMEN DE LA INVENCION

El concepto de la invención es reemplazar o al menos reducir considerablemente la cantidad de solventes que se evaporan en recubrimientos líquidos térmicamente curados al utilizar el ácido graso o un derivado de ácido graso como diluyentes reactivos.

La presente invención emplea una reacción significativamente diferente a los sistemas previamente descritos cuando los derivados de ácido graso se han utilizado como diluyentes reactivos. La presente invención describe el uso del grupo carboxilo o acilo del éster de ácido graso o un derivado de éste, como el sitio reactivo cuando el diluyente reacciona en la red. El derivado de ácido graso es preferiblemente una amida, un anhídrido o un éster, en particular un alquil éster, de un ácido graso. El grupo carboxilo o acilo reacciona químicamente con la resina de recubrimiento para formar una parte integrada de la película seca. Las reacciones químicas que involucran el ácido carboxílico o los éster de éstos son muy adecuadas para curado térmicamente activado y se pueden obtener proporciones

de reacción altas o velocidades de reacción altas a temperaturas altas.

Los derivados de ácido graso tienen una larga historia en los recubrimientos y en la incorporación de ellos en las resinas de recubrimiento por vía de esterificación/transesterificación lo cual está bien documentado. El uso de estas reacciones sin embargo se desarrollan siempre durante la síntesis de resina en los reactores químicos. La presente invención emplea química análoga, pero con la diferencia de que la reacción se desarrolla después de que la formulación de recubrimiento ha sido implicada como una película delgada sobre un sustrato. Esto le permite a los derivados de ácido graso ser utilizados como un reductor de viscosidad en la formulación de recubrimiento, reduciendo así la necesidad de solventes convencionales.

La invención previa descrita que utiliza derivados de ácido graso como diluyentes reactivos emplean todas, otros grupos funcionales y mecanismos de secado que las reacciones presentadas en esta invención.

La forma más común es utilizar ácidos grasos insaturados, los cuales reaccionan con el oxígeno atmosférico bajo condiciones ambientales para formar una película seca

(por ejemplo en la EP 685543). Esto son normalmente denominados recubrimientos "secados al aire". Esta aproximación está limitada a ácidos grasos insaturados donde el grupo alqueno en el ácido graso hace posible una reticulación oxidativa. La presencia de oxígeno atmosférico también es necesaria para el curado. El curado al aire es considerado normalmente como un proceso de curado muy lento no adecuado para los recubrimientos industriales donde la alta velocidad de procesamiento es de importancia.

Los diluyentes reactivos basados en ácidos grasos con otros grupos funcionales también han sido descritos previamente en sistemas curables térmicamente y con radiación. Estos son por ejemplo ácidos grasos con grupos hidroxilo, epoxi o acrilato unidos a la cadena de carbono del ácido graso. Los ácidos grasos hidroxifuncionales existen en, por ejemplo, aceite de castor en donde el grupo hidroxilo está situado en el carbono 12 sobre el ácido ricinoleico. Los grupos epoxi son normalmente introducidos mediante oxidación de grupos alqueno en ácidos grasos insaturados y acrilatos al modificar químicamente el grupo hidroxilo sobre un ácido ricinoleico. Los diluyentes reactivos basados en estas estructuras se pueden utilizar en sistemas de recubrimiento pero existen varios inconvenientes comparados con la presente invención.

32 1/2

Los ácidos grasos están normalmente presentes como mezclas donde una fracción de los ácidos grasos tienen el grupo funcional posible para reaccionar químicamente con la reacción de curado pretendida. Los derivados de ácido graso que no reaccionan pueden migrar a la superficie de recubrimiento y originar cambios en las propiedades durante el tiempo. Esto es válido para todos los diluyentes reactivos anteriormente mencionados basados en los derivados de ácido graso con los grupos reactivos presentes sobre la cadena de carbono, pero no para la presente invención en razón a que todos los diluyentes reactivos de acuerdo con la invención contienen un grupo funcional carboxilo o acilo. Una conversión química, tal como la acilación, es adicionalmente acompañada normalmente con un incremento en el peso molecular y la polaridad los cuales incrementan la viscosidad. Un propósito de un diluyente reactivo es reducir la viscosidad del sistema para permitirle a la pintura ser aplicada como una película delgada sobre un sustrato por que ésta es un efecto lateral negativo de estos sistemas. La presente invención está basada en diluyentes reactivos que no sufren de este inconveniente.

Una ventaja de la presente invención puede ser resumida como sigue:

Todos los alquil ésteres de ácido graso contienen un grupo reactivo es decir las mezclas de ácidos grasos se pueden utilizar aunque reteniendo una funcionalidad de una. El riesgo de las fracciones que no reaccionan de los ácidos grasos en el recubrimiento se reduce por lo tanto fuertemente.

Los alquil ésteres son preferiblemente monofuncionales y solamente pueden reaccionar con las resinas polifuncionales, así, todos los diluyentes contribuyen a producir una red termocurada. El uso de triglicéridos cambia esto pero la viscosidad es también mayor en este caso.

El diluyente reactivo puede reaccionar con cualquier resina de recubrimiento que tiene un grupo funcional que es reactivo hacia un ácido carboxílico o éster de ésta.

La reactividad es adecuada para los sistemas de recubrimiento curados térmicamente a temperaturas altas y en tiempo corto, en razón a que las esterificaciones/transesterificaciones pueden ser muy rápidas a altas temperaturas.

Los ácidos grasos de alquilo tienen baja viscosidad y baja volatilidad que los hace adecuados como reductores de viscosidad para recubrimientos líquidos.

El derivado de ácido graso puede además ser utilizado para ajustar la flexibilidad del recubrimiento.

El oxígeno atmosférico no afecta la reacción de curado descrita.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención está basada en dos u opcionalmente tres películas que forman los componentes A, B y C que juntos se pueden formular para un recubrimiento líquido térmicamente curable. El componente A es una resina de recubrimiento polifuncional capaz de formar un termocurado por si mismo o junto con el agente de curado, B, luego de la activación del calor. Ejemplos de tales resinas (componente A) son las resinas de alquilo, las resinas de poliéster, las resinas de poliacrilato o las resinas de poli metacrilato con hidroxilo, ácido carboxílico o grupos funcionales epoxi adecuados para las reacciones de reticulación. Los fenólicos y las amino resinas son otros ejemplos. Los agentes de curado (componente B) son típicamente compuestos amino tales como los agentes de curado hexametoximetilolmelamina o epoxifuncionales tales como bis-fenol-A-diglicidil éter o triglicidilisocianurato (TGIC) Otros agentes de curado pueden ser reticuladores fenólicos-, hidroxilo, amina, carboxilato o isocianato

funcionales capaces de reaccionar con el componente A. El componente C es un diluyente reactivo capaz de reaccionar con A y/o B para formar una parte integrada de la película seca luego de la activación del calor. El componente C es un, ácido graso o un derivado de ácido graso saturado o insaturado, en particular un éster, anhídrido o amida, en donde el grupo carboxilo es un grupo funcional capaz de reaccionar con el componente A y/o B. Además, de los grupos carboxílicos o acilo utilizados para las reacciones de acuerdo con el componente C de la presente invención podrían contener otros grupos funcionales que participan en alguna proporción en la reacción con otros componentes en la composición. A temperatura ambiente el componente C es un líquido, tiene una baja viscosidad y no es volátil. La función de C es reducir la viscosidad del recubrimiento de tal forma que este se pueda aplicar como un recubrimiento líquido en un sustrato con cantidad reducida de los solventes orgánicos convencionales que se evaporan luego de secado. La demanda sobre una viscosidad baja limitan la longitud de una cadena de carbono del ácido graso a máximo 22 carbonos. El éster puede ser un éster monofuncional, tal como un alquiléster, por ejemplo, un metilo, isopropilo, etiléster, o un éster polifuncional, tal como un glicerol éster, de ácidos grasos.

El recubrimiento se formula en proporciones apropiadas de los componentes A, B y C junto con otros componentes tales como cosolventes, pigmentos, catalizadores, y otros aditivos, que incluyen partículas sólidas, para formar una pintura húmeda con una viscosidad adecuada para aplicaciones de película en húmedo tales como aplicaciones de rodillo. Los componentes A, B y C se deben seleccionar de tal forma que la separación de fase se evita durante el proceso de curado. En una modalidad preferida de la invención una resina de una funcionalidad relativamente alta ($\text{OH} > 3 \text{ mol/mol}$) y aún una baja polaridad se utilizan como componente A en metiléster de aceite de colza (RME) utilizado como componente C. El recubrimiento es luego aplicado sobre un sustrato y curado mediante activación con calor. Los sustratos adecuados para el recubrimiento son cualquier material que pueda sostener un curado activado con calor. Un sustrato típico es una superficie metálica, opcionalmente pretratada por ejemplo con sin o fosfato, con el fin de introducir resistencia a la corrosión así como también las propiedades adhesivas deseadas. Tal ejemplo es la modificación de superficie de una bobina de acero, que es recubierta con una composición de recubrimiento, que utiliza un aplicador de rodillo y se cura a temperaturas por encima de 200°C . Una temperatura preferida de horno actualmente es de al menos 100°C , más de 200°C y particularmente mayor de 250°C . Una forma preferida de utilizar la invención es en el recubrimiento de bobina de la

lámina de acero producida en un horno que tiene una temperatura en el aire de 300°C, y una temperatura de sustrato máxima de 240°C. Sin embargo, la temperatura requerida en la aplicación específica dependerá del catalizador presente en la composición así como también que tanto dicha composición se somete a las condiciones de curado. Esto se puede determinar fácilmente por la persona experta en una situación dada.

La temperatura y el tiempo de curado tienen que ser seleccionados de tal forma que la volatilidad del componente C a esta temperatura no es significativa. Como ejemplo, la volatilidad del RME fue evaluada tanto por sí misma (neta) y como parte de la formulación de recubrimiento aunque incrementando lentamente la temperatura hasta 300°. A una temperatura de sustrato típica (240°C) 23% del RME neto se había evaporado. A 300°C todo el RME neto había desaparecido, pero solamente el 50% del RME en el producto formulado. La cantidad del componente C que se evapora depende de la velocidad relativa de la reactividad con la resina (componente A) y la Atmósfera, así como también la estabilidad de fase de la formulación y la volatilidad. Una reacción rápida con la resina evita la evaporación. Las reacciones rápidas se pueden lograr mediante el uso de catalizadores como la funcionalidad superior sobre la resina y un mejor contacto de fase entre los componentes en la

formulación. Cuando las mismas mediciones fueron repetidas en una atmósfera de nitrógeno se obtuvieron valores similares. Esto indica que bajo estas condiciones el RME no se incorpora primariamente a través de reacciones oxidativas como se describió en la EP 685543, DE 3803141, DE 3701410. etc. Además, el éster insaturado (metil estearato) se utilizó en lugar del RME. Este éster puede no sufrir reacciones oxidativas, pero aún despliega una incorporación en la película final a una proporción similar como las mezclas en RME.

La incorporación del derivado de ácido graso también fue notoria en el cambio de las propiedades del recubrimiento. Las formulaciones con creciente cantidad de RME se aplicaron sobre la superficie de acero y se curó bajo condiciones normales de curación (temperatura del aire de 300°C, 37 segundos, temperatura de sustrato final de 240°C). Las películas obtenidas de ésta manera mostraron una caída en el Tg de 45°C A 35°C en la medida en que la cantidad de RME agregado se incrementó desde 0 a 10%. Para asegurar que el RME no estaba presente como producto sin reaccionar, las películas se extrajeron con hexano y el extracto se pesó y analizó en busca de metilésteres de ácido graso. Las diferencia sen la cantidad extraída de los recubrimientos libres de RME y aquellos que contienen hasta el 15% de RME, mostraron que solamente ca. 10% del diluyente no había

reaccionado con la película. Una cantidad aún inferior de éster no reaccionado se podría lograr al seleccionar diferentes catalizadores, resinas y condiciones de curado. En esta etapa habían sido obtenidos los mejores resultados con la composición de recubrimiento, en donde la resina es un poliéster hidrofuncional con una funcionalidad de al menos 3 OH, el agente de curado una hexametoximetil melamina, y el reactivo diluyente un metil éster de aceite de colza. La composición de recubrimiento se aplicó a una superficie de acero y el curado se llevó a cabo a 300°C durante 37 segundos.

De acuerdo con la invención en un primer aspecto se relaciona con un método para la producción de un recubrimiento sobre un sustrato sólido que comprende las etapas de aplicar una composición de recubrimiento líquido que comprende

Una resina polifuncional, un ácido graso o derivado de éste, y opcionalmente un agente de curado y/o uno o más aditivos.

en donde la resina comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos carboxilo o acilo del ácido graso o derivado de éste,

Sobre el sustrato y

Curar el recubrimiento de activación con calor.

Además la invención se relaciona con un sustrato sólido que tiene un recubrimiento producido de acuerdo con un método que comprende las etapas de

Aplicar una composición de recubrimiento líquido que comprende

Una resina polifuncional, un ácido graso o derivado de este y opcionalmente un agente de curado y/o uno o más aditivos,

En donde la resina comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos carboxilo o acilo del ácido graso o derivado de este,

Sobre el sustrato, y

Curar el recubrimiento mediante activación de calor.

En una modalidad de la invención el recubrimiento producido sobre el sustrato se libera del sustrato por medio del cual se forma una película delgada. En este caso la superficie del sustrato y el recubrimiento curado tienen diferencia en la energía de superficie que evita la adhesión a la superficie, aunque la cohesión en la película es suficientemente fuerte para evitar la ruptura en la medida en que esta se libera del sustrato.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención se suministra una composición de recubrimiento líquida, capaz de curar mediante la activación con calor. La composición comprende.

una resina polifuncional, un ácido grado o derivado de éste y opcionalmente un agente de curado y/o uno o más aditivos,

en donde la resina comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos carboxilo o acilo del ácido graso o derivado de éste.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Materiales

A. Poliéster hidroxifuncional:

Valor ácido: 8 mg KOH/g resina, 0.14 mmol ácido/g resina

Valor hidroxilo: 121 mg KOH/g resina, 2.15 mmol OH/g resina

Tg: -6°C

Peso molecular, Mn. 1530 g/mol

Contenido seco 70% (p/p), solvente: Solvesso 100 (CAS-nr: 64742-95-6,

Estructura ramificada

Funcionalidad (mol/moles de resina). 3.3 OH, 0.2 ácido

Suministrado por: Akzo Nobel Nipón Paint AB, Gamlebin, Suecia.

B. Hexametoxi metil melamina (HMMM):

$C_{15}N_6H_{30}$

Peso molecular: 390 g/mol

Funcionalidad: 6

Suministrado por Akzo Nobel nipón Paint AB

C1. Metil Ésteres de Éster graso (FAME):

$C_{19}O_2H_{36}$, (metil éster de aceite de semilla de colza, Metil oleato, metil estearato etc.)

Peso molecular: 296 g/mol

Funcionalidad: 1

Suministrado por Svenska Lantmannen, Nombre Comercial: RME

C2. Metil Éster de Éster Graso (FAME)

$C_{19}O_2H_{38}$, (metil estearato)

Peso Molecular: 298.5 g/mol

Funcionalidad: 1

Comercializado por Lancaster.

Catalizador: ácido p-dodecil bencil sulfónico (DDBSA)

Mezcla 1

A. mezcla de poliéster

(70% de contenido seco)	121,4g	183.3 mmol OH
B.HMMM	15 g	230.8 mmol metilol
DDBSA	0 g	0 mmol
Total	137.76 g	(73.6% contenido seco)

Mezcla 2

Como la mezcla 1 pero se agregaron 5 g (16.9 mmol de éster) de C1 (RME)

Mezcla 3

Como la mezcla 1 pero se agregaron 10 g (33.8 mmol de éster) de C1 (RME)

Mezcla 4

Como la mezcla 1 pero se agregaron 15 g (50.7 mmol de éster) de C1 (RME).

Mezcla 5

Como la mezcla 1, pero se agregaron 6 g (20.1 mmol de éster) de C2 (MST)

Aplicación y Curado

La mezcla se aplicó sobre un sustrato de acero (0.6 mm de grosor) con un aplicador de barra de alambre de 16 μm para dar grosor de película seca de 10 μm . El recubrimiento fue entonces curado durante 37 segundos en un horno a 300°C y luego rápidamente enfriado en agua fría. La temperatura pico del metal (PMT) de 241°C se obtuvo para el recubrimiento. El recubrimiento final tuvo un alto brillo, buena adhesión, y dureza de lápiz H. El recubrimiento de la mezcla 4 fue ligeramente amarilloso contrario a las películas de la mezcla 1-3 y 5, que no mostraron amarillamiento. Estas propiedades fueron comparables con las propiedades de un recubrimiento prepagado utilizando solventes orgánicos volátiles en lugar de FAME.

Ensayo de las Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas se determinaron con un instrumento TA DMA Q800 sobre películas de establecimiento libre en modo tensil. Las películas de establecimiento libre se obtuvieron al cortar tiras del recubrimiento y removerlas de la lámina de metal con un escarpelo. El módulo tensil y la transición vítrea se determinaron para las películas curadas basadas en las mezclas 1-3. Los Tg como se determinaron mediante el efecto de la caída en el módulo fueron 45, 35, 30°C para las películas 1, 2 y 3 respectivamente. Esto muestra que una cantidad creciente del RME suaviza las

45 \$

películas y cambia los Tg a valores inferiores y que la cantidad de RME se puede utilizar como una herramienta para ajustar el Tg del recubrimiento curado.

Ensayo de FAME no reaccionado en el recubrimiento

Las tiras del recubrimiento fueron extraídas con N-hexano. El extracto se evaporó y el residuo se cubrió. La cantidad de extracto fue muy baja, aproximadamente 0.1 mg/mg de recubrimiento. El extracto se analizó utilizando cromatografía de gas para identificar el FAME que no reaccionó y los ácidos grasos. En la Tabla 1 la cantidad de FAME y los ácidos grasos como porcentaje (P/P) de la tira de recubrimiento están presentes.

Tabla 1

Recubrimiento de la formulación	FAME más ácidos grasos
Mezcla 1	0.2%
Mezcla 2	0.6%
Mezcla 3	1.3%
Mezcla 4	0.3%
Mezcla 5	0.6%

La cantidad indica que el ca del 10% del FAME en la formulación no reaccionó.

Ejemplo 3

Con el fin de precisar que el FAME no se perdió a través de la evaporación durante el proceso de curado, la pérdida de peso se monitoreó durante el calentamiento utilizando Análisis Gravimétrico Térmico (TGA) En esta configuración la temperatura se incrementó y la convección del aire proveniente de las condiciones del recubrimiento de la bobina real no pudieron ser exactamente copiadas. En el instrumento la temperatura se incrementó de 30°C a 300°C a una velocidad de 20°C/minuto, la muestra fue subsecuentemente dejada durante 5 minutos a 300°C: Una corriente lenta de aire de nitrógeno se pasó sobre la muestra. Una alicota de aproximadamente 30 mg de la formulación se ubicó en una copa de alumina con un área de superficie de 1.5 mm².

Las mezclas 1 a 4 como en el Ejemplo 1.

Mezcla 6: Como en la mezcla 1 pero se agregaron 10 g (33.5 mmol de éster) de C2 (MSt).

La pérdida de peso registrada se debió a varios procesos: (i) evaporación del solvente en el poliéster, (ii) ruptura térmica del poliéster, (iii) evaporación del FAME. En la Tabla 2 la pérdida de peso (como % p/p de la mezcla total)

después se presenta la sustracción de la pérdida atribuible al solvente:

Tabla 2

Formulación	Pérdida de peso 240°C	Pérdida de peso 300°C
Mezcla 1	0.1%	6%
Mezcla 2	2.0%	10%
Mezcla 3	1.7%	10%
Mezcla 4	2.4%	12%
Mezcla 6	3.6%	10%
RME Neto	23%	99%

Las mediciones indican que a 300°C el RME neto se había evaporado completamente de la superficie metálica. En la formulación con poliéster aproximadamente 50% del RME permanece en el recubrimiento a esta temperatura. 240°C, que es el PMT típico para el recubrimiento de la bobina, aproximadamente el 75% de RME permanece en la formulación aparte.

En la Tabla 3 la pérdida de peso (como % p/p) en la atmósfera de nitrógeno después de la sustracción de la pérdida atribuible al solvente se presenta:

Tabla 3

Formulación	Pérdida de peso 240°C	Pérdida de peso 300°C
Mezcla 1	0.3%	6%
Mezcla 2	1.0%	7.5%
Mezcla 3	3.5%	16%
Mezcla 4	4.5%	13%
Mezcla 6	3.1%	10%
RME Neto	23%	99%
MSt neto	10%	34%

Las diferencias entre las mediciones en el nitrógeno y el aire son muy pequeñas lo que indica que las reacciones oxidativas no son la manera predominante para que el FAME se incorpore en la película.

Ejemplo 3

Materiales

A. Poliéster hidroxifuncional:

Valor ácido: 8-12 mg KOH/g resina => 0.14 mmol de ácido/ g resina

Valor hidroxilo: 120 mg KOH/g resina => 2.14 mmol OH/g resina

Tg: -6°C

Mn: 2500 g/mol

60% de contenido seco (p/p), solvente: xileno

Estructura ramificada

Funcionalidad: 5.3 OH, ácido

Suministrado por: Beckers Industrial Coating

B. Hexametoxi metil melamina (HMMM):

$C_{15}N_6O_6H_{30}$

Peso molecular: 390 g/mol

Funcionalidad: 6

Suministrado por: Beckers Industrial Coating

C3. Metil Ésteres de Ésteres Grasos (FAME):

$C_{19}O_2H_{36}$ (metil linoleato, metil oleato etc.)

Peso molecular: 296 g/mol

Funcionalidad: 1

Suministrado por Svenska Lantmannen, Nombre comercial:

Linutinä.

Catalizador: Ácido sulfúrico

Composición

Mezcla de poliéster (60% de contenido Seco)

	7.55g	9.7 mmol OH
HMMM	1.25g	g 19.2 mmol
metilol		
FAME	0.52g	1.76 mmol éster
Catalizador	0.024 g	

Total 9.34 g (67.7%
contenido seco)

Aplicación de curado

La mezcla se aplicó sobre un sustrato de acero cromado (0.6 mm de grosor) con un aplicador de barra de alambre de 16 μm para dar un grosor de película seca de 10 μm . El recubrimiento fue entonces curado durante 37 segundos en un horno a 300°C y luego rápidamente enfriado en agua fría. Una temperatura pico del metal (PMT) de 241°C se obtuvo para el recubrimiento. El contenido FAME final en el recubrimiento fue de aproximadamente 8% (p/p). El recubrimiento final tuvo alto brillo, buena adhesión, ningún amarillamiento, y una dureza de lápiz H. Estas propiedades fueron comparables con las propiedades de un recubrimiento preparado utilizando solventes orgánicos volátiles en lugar de FAME.

REFERENCIA

Derksen, J. T. P., F. P. Cuperus, and P. Kolster, Renewable resources in coatings technology: a review. Progress in Organic Coatings, 1996, 27 (1-4): p. 45-53

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un recubrimiento sobre un sustrato sólido que comprende las etapas de aplicar una composición de recubrimiento líquido que comprende

Una resina polifuncional, un ácido graso o un derivado de éste y opcionalmente un agente de curación y/o uno o más aditivos,

En donde la resina comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos carboxilo o acilo del ácido graso derivado de éste,

Sobre el sustrato, y

Curar el recubrimiento mediante activación con calor.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina polifuncional es un alquido, un poliéster, un poliacrilato, polimetacrilato, fenólico, o amino resina.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el agente de curado es un compuesto amino, por ejemplo, hexametoximetilolmelamina, un grupo epoxifuncional, por ejemplo bis-fenol-A-diglicil éter

o triglicidilisocianurato, o un reticulador funcional fenólico, hidroxilo, amina, carboxilato o isocianato.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el derivado de ácido graso es un éster monofuncional, por ejemplo, tal como alquilo, por ejemplo metilo, o un éster polifuncional, por ejemplo glicerol éster.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el ácido graso o derivado de éste tiene una longitud de cadena de carbono de no más de 22 átomos de carbono.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el sustrato es una superficie de metal, por ejemplo, acero, opcionalmente pretratado para ser resistente a la corrosión y adhesivo a la composición de recubrimiento.
7. Un sustrato sólido que tiene un recubrimiento producido de acuerdo al método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

53 M

8. Una composición de recubrimiento líquido, capaz de curar mediante activación con calor, que comprende

Una resina polifuncional, un ácido graso o derivado de éste y opcionalmente un agente de curado y/o uno o más aditivos,

En donde la resina comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos carboxilo o acilo de ácido graso o derivado de éste.

9. La composición de recubrimiento de la reivindicación 8, en donde la resina polifuncional es un alquido, poliéster, poliacrilato, polimetacrilato, fenólico o amino resina.

10. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde el agente de curado es un compuesto amino, por ejemplo, hexametoximetilolmelamina, un compuesto epoxi funcional, por ejemplo bis-fenol -A-diglicidil éter o triglicidilsocianurato, o un reticulador funcional fenólico, hidroxilo, amina, carboxilato o isocianato.

11. La composición de recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde el derivado de ácido graso es un éster monofuncional,

por ejemplo tal como alquilo, por ejemplo metilo, o un éster polifuncional, por ejemplo glicerol éster.

12. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en donde el ácido graso o el derivado de éste tiene una longitud de cadena de carbono de no más de 22 átomos de carbono.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P06498PC00	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEAK16
International application No. PCT/SE2004/001734	International filing date (day/month/year) 25.11.2004	Priority date (day/month/year) 26.11.2003	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D7/12			
Applicant SVENSKA LANTMÄNNEN EK FÖR et al.			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 38. 2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 06.04.2006		Date of completion of this report 16.10.2005	
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office D-80258 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 823856 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized Officer Van Golde, L. Telephone No. +49 89 2399-5521 	

56

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITYInternational application No.
PCT/SE2004/001734

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*.

Description, Pages

1-15 as published

Claims, Numbers

1-12 as published

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (specify):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (specify):
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (specify):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (specify):
- * If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**International application No.
PCT/SE2004/001734**Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Yes: Claims	1-12
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-12
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-12
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/SE2004/001734

1. The claimed subject matter of the Claims 1 to 12 is novel over the contents of the documents cited in the ISR as none of these documents disclose all technical features of these claims (Article 33 (2) PCT).
2. Also an inventive step is given for this subject matter, as the specific combination of technical features of these claims is not made obvious by one or a combination of two or more of these documents (Article 33 (3) PCT).
3. Industrial applicability is given for this subject matter (Article 33 (4) PCT).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 2004/001734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: C09D 7/12, C09D 7/00, C08K 5/09, C08K 5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Progress in Organic Coatings, volume 50, 2004, Johan Samuelsson et al: "Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids", pages 193-198 --	1-12
A	Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 1978, Satoru Enomoto et al: "Study of Reactive Diluent for Air-Dried Alkyd Paint", pages 253-265 --	1-1-12
A	WO 03064548 A2 (SIGMA COATINGS B.V.), 7 August 2003 (07.08.2003) --	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categorization of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2005

Date of mailing of the international search report

03-03-2005

Name and mailing address of the ISA/

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Erika Stenroos/Els

Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 2004/001734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Progress in Organic Coatings, volume 40, 2000, W.J. Muizebelt et al: "Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents", pages 121-130 ---	1-12
A	US 5064892 A (ADRIAAN HOFLAND ET AL), 12 November 1991 (12.11.1991) ---	1-12
A	US 20020151629 A (HALBERT C. BUFFKIN ET AL), 17 October 2002 (17.10.2002) ---	1-12
A	DATABASE WPI Week 198318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 198342533K & JP 58049720 A (OKAMURA SEIYU KK), 24 March 1983 (1983-03-24) abstract -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/SE 2004/001734

WO	03064548	A2	07/08/2003	CA	2474612 A	07/08/2003
				EP	1470200 A	27/10/2004
US	5064892	A	12/11/1991	EP	0305006 A	01/03/1989
				NL	8702018 A	16/03/1989
				EP	0357128 A	07/03/1990
				NL	8802321 A	17/04/1990
US	20020151629	A	17/10/2002	NONE		

61 19

62 26

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

DR. LUDWIG BRANN PATENTBYRÅ AB
P.O. BOX 171 92
S-104 62 Stockholm
Sweden

Date of mailing (day/month/year) 30 August 2005 (30.08.2005)	
Applicant's or agent's file reference P08498PC00	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/SE2004/001734	International filing date (day/month/year) 25 November 2004 (25.11.2004)

1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address SVENSKA LANTMÄNNEN EK FÖR. BOX 301 92 S-10424 STOCKHOLM Sweden	State of Nationality SE	State of Residence SE
	Telephone No. + 46 8 657 42 00	
	Facsimile No. + 46 818 69 32	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address SVENSKA LANTMÄNNEN EK FÖR. Box 301 92 S-104 25 Stockholm Sweden	State of Nationality SE	State of Residence SE
	Telephone No. + 46 8 657 42 00	
	Facsimile No. + 46 818 69 32	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 7090	Authorized officer Sudha RAMAKRISHNAN Telephone No. (41-22) 338 8518
--	--

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-050428- -00000-0000
Fec: 2008-05-25 16:46:10 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTENY
Evo: 370 FASENACIONALI
A-2 444 DECENTARVIA
Código: 07



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Descripción de la invención.	()	()	()
-Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

ESQUEMA DE TRAZADO ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable: _____
Fecha: _____

64

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

781

REFERENCIA	Radicación No.	6 50426
	Solicitud internacional	SE2004/001734
	Fecha inicio fase nacional	27/06/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	

07168

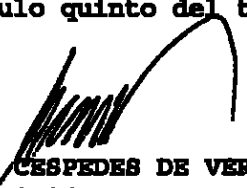
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deber[] presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jur[]dica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 7 JUL 2006
adpall