



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 355 909

(51) Int. Cl.:

C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/33 (2006.01) C09D 11/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 05750017 .5
- 96 Fecha de presentación : **17.05.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1778777 97) Fecha de publicación de la solicitud: 02.05.2007
- (54) Título: Compuesto inhibidor de la formación de piel, y composiciones que lo contienen.
- (30) Prioridad: **02.06.2004 US 859304** 10.05.2005 US 125894

- (73) Titular/es: ARKEMA FRANCE 420, rue d'Estienne d'Orves 92700 Colombes, FR
- Fecha de publicación de la mención BOPI: 01.04.2011
- (72) Inventor/es: Alford, Daniel, Jr.; Fellenger, Paul, D.; Lou, Jianfeng; Martyak, Nicholas, M.; Franco, Gerald, P. y Dowling, Conor, M.
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 01.04.2011
- (74) Agente: Lehmann Novo, María Isabel

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

Compuesto inhibidor de la formación de piel, y composiciones que lo contienen.

Esta Solicitud es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos de América Serie número 10/859.304, presentada el 2 de junio de 2004.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5

10

25

40

45

50

55

La invención se refiere a agentes inhibidores de la formación de piel que contienen mezclas de compuestos (combinaciones de aditivos), a composiciones de revestimiento que los contienen, y a artículos revestidos con ellos. Los compuestos se seleccionan de los grupos de (a) depuradores orgánicos e inorgánicos de oxígeno con (b) aminas, incluyendo alquilaminas y/o alquilalcanolaminas. La invención se refiere además a composiciones que contienen estos agentes inhibidores de la formación de piel, como composiciones de revestimiento tales como resinas alquídicas que secan de forma oxidativa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Se conocen pinturas y revestimientos incoloros y pigmentados que se secan de forma oxidativa basados en aceites que secan de forma oxidativa, resinas alquídicas, ésteres epoxídicos y otros aceites refinados que secan de forma oxidativa. Estos aceites y aglutinantes se reticulan de forma oxidativa bajo la influencia de oxígeno (preferiblemente oxígeno atmosférico) por medio de la adición de secadores, tales como carboxilatos metálicos de metales de transición. Si esta reticulación tiene lugar antes de que el producto se use realmente, puede formar una película barrera sólida, una piel, sobre la superficie cuando se almacena en recipientes abiertos o cerrados. Esto es tremendamente indeseable y por lo tanto se debería de evitar ya que hace que sea más difícil de trabajar con la pintura, que interfiere habitualmente con la distribución uniforme de los secadores. La acumulación de los secadores en la piel de la pintura que se forma puede conducir a retrasos considerables en el secado de la pintura cuando se aplica.

También es desventajosa la formación de piel de la película de pintura tras la aplicación. El secado excesivamente rápido de la superficie de la pintura evita que las capas inferiores de la película se sequen de manera uniforme, debido a que están protegidas del oxígeno, al cual se evita que penetre suficientemente en la película de pintura y se disperse en ella. Esto puede conducir, entre otros, a problemas de flujo en la película de pintura, a problemas de adhesión, o a películas insuficientemente duras.

Se sabe cómo añadir sustancias orgánicas a una pintura que inhiban la reacción del metal secador con oxígeno (atmosférico) mediante la unión del oxígeno o complejando el metal secador.

La patente US número 4.618.371 describe el uso de α-hidroxicetonas alifáticas como agentes inhibidores de la formación de piel. El documento DE-A 1.519.103 describe para este fin hidroxilaminas N,N-dialquiladas. Sin embargo, debido a su baja volatilidad, las hidroxilaminas solas pueden conducir a graves retrasos en el secado, y también a menudo a valores reducidos de la dureza de la película, de forma que sus aplicaciones posibles están limitadas. No han sido capaces de ganar aceptación comercial como agentes inhibidores de la formación de piel. La Publicación de Solicitud de Patente US número 2003/0025105 describe el uso de hidroxilaminas orgánicas, tales como dietilhidroxilamina, y compuestos β-dicarbonílicos, tales como dietilformamida, como agentes inhibidores de la formación de piel.

Un aspecto central en la tecnología de resinas alquídicas es curar rápidamente la resina que se produce vía reticulación oxidativa, a la vez que se mantienen propiedades inhibidoras de la formación de piel adecuadas. La inhibición de la formación de piel requiere ralentizar la reacción de curado en la interfaz aire-resina. Las oximas, que actúan como depuradores de oxígeno, o compuestos fenólicos adecuados son muy a menudo usados actualmente como agentes inhibidores de la formación de piel en la industria. Sin embargo, los agentes fenólicos inhibidores de la formación de piel presentan un retraso significativo en el secado de la superficie, de manera que solos solamente son adecuados para ciertas composiciones de revestimiento. Por otro lado, las oximas tales como, por ejemplo, metiletilcetoxima (MEKO) o butiraldoxima, presentan sólo ligeros retrasos en el secado de la superficie, debido a su volatilidad. Sin embargo, la elevada volatilidad de las oximas da como resultado una rápida pérdida de este agente inhibidor de la formación de piel desde la resina alquídica, y de este modo no controla adecuadamente la formación de piel. La desventaja más significativa de las oximas, que se usan ampliamente en el día de hoy, se basa en su toxicidad. Como consecuencia de esto, los usuarios han de observar precauciones de protección personal complejas cuando trabajan con pinturas que contienen oximas como agentes inhibidores de formación de piel.

Se descubrió que el uso de la combinación de un agente inhibidor de formación de piel y un copromotor como se describe más abajo proporciona una inhibición de la formación de piel, con un impacto mínimo sobre las propiedades de secado. En particular, las desventajas mencionadas anteriormente de las hidroxilaminas especificadas como agentes inhibidores de la formación de piel también se podrían evitar combinando tales sustancias con los compuestos adicionales descritos más abajo, y por tanto se obtienen productos que satisfacen mejor los requisitos como agentes inhibidores de formación de piel.

La incorporación de las combinaciones según la presente invención en una resina alquídica que seca al aire

proporciona un sistema de resina alquídica que es resistente a la formación indeseable de piel, y muestra un secado mejorado de las películas de resina tras la aplicación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

5

10

15

20

25

30

La presente invención se refiere a un agente inhibidor de la formación de piel, que contiene

- a) un depurador orgánico o inorgánico de oxígeno, con uno cualquiera o ambos de
- b) un compuesto de alquilamina orgánica de fórmula II

en la que R^3 , R^4 y R^5 pueden ser mutua e independientemente hidrógeno, pero los tres no pueden ser hidrógeno, una molécula o radical alifático de C_1 - C_{20} saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C_6 - C_{12} , una molécula o radical aralifático de C_7 - C_{14} , o una molécula o radical cicloalifático de C_5 - C_7 , y

c) un compuesto de alquilalcanolamina orgánica de fórmula (III)

en la que R^6 y R^8 pueden ser mutua e independientemente hidrógeno, pero ambos no pueden ser hidrógeno, una molécula o radical alifático de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, un radical arílico de C_6 - C_{12} , una molécula o radical aralifático de C_7 - C_{14} , o una molécula o radical cicloalifático de C_5 - C_7 , y R^7 puede ser una molécula o radical alifático de C_1 - C_2 0 lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C_6 - C_{12} , una molécula o radical aralifático de C_7 - C_{14} , o una molécula o radical cicloalifático de C_5 - C_7 .

Un depurador orgánico o inorgánico de oxígeno es un material que muestra la capacidad para complejarse con oxígeno libre y ralentizar sus reacciones oxidativas. Los ejemplos representativos de depuradores orgánicos de oxígeno incluyen, pero no se limitan a: hidroquinona, hidroquinonas sustituidas, semi-hidroquinona, catecol, catecoles sustituidos, ácido eritórbico, compuestos hidroxilamínicos, carbohidrazidas y metiletilcetoxima. Los ejemplos representativos de depuradores inorgánicos de oxígeno incluyen, pero no se limitan a, sulfitos.

Los depuradores hidroxilamínicos de oxígeno según la presente invención tienen la fórmula general:

en la que R^1 y R^2 son mutua e independientemente hidrógeno, una molécula o radical alifático de C_1 - C_{20} lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C_6 - C_{12} , una molécula o radical aralifático de C_7 - C_{14} , o una molécula o radical cicloalifático de C_5 - C_7 .

Las hidroxilaminas representativas incluyen, pero no se limitan a: hidroxilamina, metilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metil-etilhidroxilamina, etilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, dibetilhidroxilamina, dibetilhidroxilamina, mono-isopropilhidroxilamina y sus mezclas.

Los depuradores de oxígeno de tipo hidroquinona de acuerdo con la presente invención pueden estar no sustituidos o sustituidos. Los depuradores de oxígeno de tipo hidroquinona sustituida pueden estar sustituidos en las

posiciones orto o meta, o en ambas, con restos que incluyen, pero no se limitan a, restos alquílicos o arílicos de C1 a C6. Los ejemplos representativos de hidroquinonas sustituidas incluyen, pero no se limitan a, metilhidroquinona.

Las alquilaminas orgánicas representativas incluyen, pero no se limitan a: monoetilamina, dietilamina, trietilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, monobutilamina, dibutilamina, tributilamina, monoamilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina, etildiisopropilamina, sec-butilamina, tetrametilpropilendiamina, dietilaminopropilamina, 3-metoxipropilamina, dimetilaminopropilamina y 3-isopropoxipropilamina, y sus mezclas.

Las alquilalcanolaminas orgánicas representativas incluyen, pero no se limitan a: metilaminoetanol, dimetilaminoetanol, metildietanolamina, etilaminoetanol, dietilaminoetanol, dimetilamino-2-propanol, isopropilaminoetanol, diisopropilaminoetanol, butilaminoetanol, dibutilaminoetanol, butildietanolamina, tercbutilaminoetanol, y sus mezclas.

La invención también se refiere a composiciones de materia que contienen estos agentes inhibidores de la formación de piel.

Para los fines de la invención, se usan mezclas de uno o más depuradores orgánicos o inorgánicos de oxígeno y uno cualquiera o ambos de un compuesto de alquilamina orgánica y/o un compuesto de alquilalcanolamina orgánica, solos o como disoluciones o dispersiones o emulsiones en agua y/o disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen todos los disolventes convencionales, tales como aromáticos, trementinas, alcoholes, éteres y ésteres de ácidos grasos. La presente invención proporciona un nuevo medio para balancear la necesidad de un secado rápido a través de un revestimiento de resina alquídica, a la vez que se mantiene un control oxidativo aceptable en la interfaz aire-resina para controlar la formación de piel.

Para uso según la presente invención, el uno o más depuradores orgánicos o inorgánicos de oxígeno (A) y una cualquiera o ambas de una alquilamina orgánica (B) y/o una alquilalcanolamina orgánica (C) se pueden usar en un amplio intervalo de mezclas entre sí. Preferiblemente se usan en la relación (A):(B) y/o (C) = de 0,01:75 a 75:0,01, preferiblemente de 0,05:30 a 30:0,05, y lo más preferible de 0,1:10 a 10:0,1 partes. En una mezcla que consiste en los tres componentes, cada uno de los componentes se puede usar preferiblemente de forma mutua e independiente en la relación 0,1 a 10 de cada uno con los otros componentes usados. Se pueden usar en forma pura, o en disolución acuosa o dispersión o emulsión acuosa, o en forma de disoluciones en disolventes orgánicos. Acuoso, en este contexto, quiere decir que el agua es el único disolvente, o se añade en una cantidad de alrededor de 50% en peso con relación a la mezcla de disolventes junto con disolventes orgánicos convencionales (por ejemplo alcoholes).

La cantidad de combinación de agentes inhibidores de formación de piel usada en un sistema de revestimiento depende principalmente del contenido de aglutinante y secador usado en la composición de revestimiento particular. Como regla general, se debería de añadir entre 0,001 y 2,0% en peso de mezclas de compuestos según la presente invención. Las cantidades preferidas a usar son 0,01 a 0,5% en peso, en cada caso con relación a la composición global de la composición de revestimiento. Las cantidades también pueden depender del tipo de aglutinante y de los pigmentos usados en la composición de revestimiento. De este modo, en sistemas especiales, la cantidad relativa de aditivo a usar también puede ser mayor que 2,0% en peso (con relación a la composición global).

Es una ventaja de la combinación de agentes inhibidores de la formación de piel de la presente invención que evita de forma fiable la formación de piel en un amplio intervalo de aglutinantes y cuando se usa con diversos secadores, pero que no influye desfavorablemente en otras propiedades de secado de la resina.

La invención se ilustra adicionalmente, pero no se pretende que esté limitada, por los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes están en peso excepto que se especifique de otro modo.

EJEMPLOS

5

10

15

20

25

30

35

40

4.5

50

55

En los ejemplos 1 a 6 se usó una resina de aceite corto, Beckosol 12054 (disponible de Reichhold Chemicals, Inc.), que contiene un 50% de sólidos. En los ejemplos 7 a 12, se usó aceite de tung como el medio de curado, con cobalto II añadido como agente de secado. Cuando se añade cobalto II a aceite de tung, provoca rápidamente el curado y la formación de una película de superficie dura.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el comportamiento de formulaciones amínicas de hidroxilamina, dietilhidroxilamina (DEHA) que no contienen compuestos orgánicos volátiles adicionales tales como dietilformamida (DEF) en una resina alquídica de aceite corto (Beckosol 12054). Se comparó la MEKO (metiletilcetoxima) con combinaciones de DEHA y alquilaminas o alquilalcanolaminas. Se añadió octoato de cobalto a la resina, de forma que la concentración final de ion cobalto fue 0,2%. A la mezcla de resina-cobalto se añadió MEKO (disponible como una disolución activa al 25%), DEHA con dietilformamida (DEF), como una disolución activa al 14%, o DEHA con alquilaminas o alquilalcanolaminas. Las muestras se prepararon en una base equimolar usando 750 ppm de DEHA (por ejemplo, 750 mg/l; 0,0084 moles de DEHA/l). Se colocaron diez gramos de muestras en botellas, y se perforó un pequeño orificio en la tapa, de forma que el aire pudiese entrar en las botellas. El aire se barrió sobre la parte superior de las botellas usando un caudal de

alrededor de 100 pies por minuto. El comienzo de la formación de piel se monitorizó diariamente con los siguientes resultados:

Tabla 1

MEKO	MEKO	Dietilhi-droxilamina	Dietilhidro-xilamina	Dietilhidroxil-amina (0,069	Dietilhidroxil-amina (0,066
(0,055	(0,114	(0,065 mmoles) +	(0,068 mmoles) +	mmoles) +	mmoles) + Dibutilamina
mmoles	mmoles	Dietilfor-mamida	Diisopropilamino-etanol	Etilaminoetanol (0,018	(0,016 mmoles)
activa)	activa)	(0,016 mmoles)	(0,018 mmoles)	mmoles)	
13 Días 20 Días 62 Días		> 70 Días	> 70 Días	> 70 Días	

Las muestras de MEKO mostraron una mala resistencia a la formación de piel, incluso a una concentración de 0,114 mmoles. La muestra que contiene dietilhidroxilamina con el codisolvente dietilformamida mostró mejor comportamiento contra la formación de piel que MEKO. Las muestras que contienen dietilhidroxilamina con una alquilamina o una alquilalcanolamina mostraron el mejor comportamiento global contra la formación de piel. Las superficies de las tres últimas muestras sólo fueron pegajosas y no se había formado completamente una piel, incluso después de 70 días de exposición al aire.

Se encontraron resultados similares de formación de piel con otra combinación de dietilhidroxilamina y otras alquilaminas tales como diisopropilamina (DiPA), tributilamina (TBA) y trietilamina (TEA), todas las muestras fueron pegajosas y no formaron completamente una piel después de 70 días. De forma similar, las combinaciones de dietilhidroxilamina con otras alquilalcanolaminas tales como dibutilaminoetanol (DBAE) también retrasaron la formación de piel hasta más de 70 días. En todos los casos, la concentración total de DEHA con la alquilamina o las alquilalcanolaminas fue alrededor de 0,081 mmoles en la muestra de diez gramos o alrededor de 8 mmoles/kg de resina.

Ejemplo 2

5

10

15

20

25

30

Este ejemplo muestra el comportamiento de secado de la resina de aceite corto usada en el Ejemplo 1 con cantidades equimolares de agentes inhibidores de la formación de piel de la técnica anterior, y aquellos de la presente invención a base de 750 ppm de DEHA (0,084 mmoles de DEHA/10 gramos de resina). La concentración de cobalto para este estudio de comportamiento de secado se disminuyó hasta 0,1%. Las combinaciones de resina con el secador de cobalto y los agentes inhibidores de la formación de piel se colocaron sobre un sustrato, y se usó una barra Mayer para aplicar un revestimiento de tres mil (0,00762 cm) de grosor. Las muestras se colocaron en una campana de extracción con aire que fluye sobre las muestras a un caudal de alrededor de 100 pies por minuto. El tiempo libre de pegajosidad se determinó por la ausencia de una huella sobre la resina.

El comportamiento de secado se monitorizó usando un doble frotamiento con metiletilcetona (MEK). Se empapó una estopilla en MEK durante alrededor de diez segundos, y después se aplicó a la resina usando una fuerza hacia abajo de una libra por pulgada cuadrada (1 psi). Un frotamiento completo se contó como un movimiento completo de vaivén. El número de frotamientos dobles necesario para eliminar la resina es una indicación del secado: cuanto mayor es el número de frotamientos dobles (DR) con MEK, más rápido es el secado. La Tabla 2 resume los resultados.

Tabla 2

Tiempo de	DEHA	DEHA (0,068	DEHA (0,068	DEHA	MEKO (0,337	Borcher 0241
Secado	sola	mmoles) + DBAE	mmoles) + EAE	(0,068	mmoles)	(0,588 mmoles)
	(0,086	(0,017 mmoles)	(0,017 mmoles)	mmoles) +	(0,337	(0,588 mmoles x
	mmoles)			(0,017	mmoles x	14% = 0.082
				mmoles)	25% = 0.084	mmoles de
					mmoles de	material activo)
					MEKO activa)	•
1	3	4	5	6	7	8
		1.71	1.11	1.1	1.11	1.11
Libre de	Libre de	Libre de	Libre de	Libre de	Libre de	Libre de
pegajosid	pegajosid	pegajosidad	pegajosidad	pegajosidad	pegajosidad	pegajosidad
ad	ad					
Tiempo	Tiemno	Tiempo < 3 min	Tiempo < 3 min	Tiempo < 3	Tiemno < 3	Tiemno - 3 min
Tiempo <	Tiempo <	Tiempo < 3 min.	Tiempo < 3 min.	· .	'. '. I	Tiempo < 3 min.
Tiempo < 3 min.	Tiempo < 3 min.	Tiempo < 3 min.	Tiempo < 3 min.			
	•	,	Tiempo < 3 min. MEK DRs <3	· .	'. '. I	Tiempo < 3 min. MEK DRs <3
3 min.	3 min.	'		min.	min.	

27 Horas	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 10	MEK DRs 2
124 Horas	MEIC DRs 6	MEK DRs 6	MEK DRs 6	MEK DRs 6	MEK DRs 10	MEK DRs 7
264 Horas	MEK DRs 20	MEK DRs 30	MEK DRs 30	MEK DRs 35	MEK DRs 30	MEK DRs 30
480 Horas	MEK DRs 25	MEK DRs 25	MEK DRs 25	MEK DRs 30	MEK DRs 30	MEK DRs 30

Como se muestra en la Tabla 2, la resina que contiene el agente inhibidor de formación de piel de MEKO mostró la velocidad más rápida de secado debido a la elevada volatilidad de MEKO, pero produjo el peor comportamiento inhibidor de la formación de piel, como se observa en el Ejemplo 1. Las muestras que contienen DEHA con una alquilalcanolamina mostraron propiedades de secado similares a la muestra que contiene DEHA con DEF.

El Ejemplo 2 muestra que la combinación de dietilhidroxilamina con una alquilalcanolamina mostró una mayor resistencia a la formación de piel, sin comprometer el comportamiento de secado, en comparación con la MEKO y DEHA con DEF de la técnica anterior.

Ejemplo 3

5

10

Este ejemplo muestra el comportamiento de secado de la resina de aceite corto usada en el Ejemplo 1 con cantidades equimolares de agentes inhibidores de la formación de piel que usan alquilaminas, basado en 750 ppm de DEHA (0,084 mmoles de DEHA/10 gramos de resina). En el Ejemplo 3 se usó el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 2.

Tabla 3

Tiempo de Secado	MEKO (0,337 mmoles) (0,337 mmoles x 25% =	Dietilhidroxilamina (0,065 mmoles) + Dietilformamida (0,016 mmoles)	DEHA (0,068 mmoles) + DiPA (0,017 mmoles)	DEHA (0,068 mmoles) + DBA (0,017 mmoles)	DEHA (0,068 mmoles) + TBA (0,017 mmoles)	DEHA (0,069 mmoles) + TEA (0,017 mmoles)
	0,084 mmoles de MEKO activa)					
Libre de pegajo- sidad	Libre de pegajosi-dad	Libre de pegajosidad	Libre de pegajosidad	Libre de pegajosi-dad	Libre de pegajosi-dad	Libre de pegajosidad
Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.	Tiempo <3 min.
3 Horas	MEK DRs <3	MEK DRs <3	MEK DRs <3	MEK DRs <3	MEK DRs <3	MEK DRs <3
27 Horas	MEK DRs 10	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 2	MEK DRs 2
124 Horas	MEK DRs 10	MEK DRs 7	MEK DRs 8	MEK DRs 10	MEK DRs 11	MEK DRs 10
264 Horas	MEK DRs 30	MEK DRs 30	MEK DRs25	MEK DRs 30	MEK DRs 25	MEK DRs 30
480 Horas	MEK DRs 30	MEK DRs 30	MEK DRs 25	MEK DRs 30	MEK DRs 30	MEK DRs 30

15

20

La resina que contiene el agente de MEKO inhibidor de la formación de piel mostró la velocidad más rápida de secado debido a la elevada volatilidad de MEKO, pero produjo el peor comportamiento inhibidor de la formación de piel como se observa en el Ejemplo 1. Las muestras que contienen DEHA con una alquilamina mostraron un mejor comportamiento de secado después de 124 horas que la muestra que contiene DEHA con DEF. Las muestras que contienen DEHA con una alquilamina mostraron resultados similares después de 264 y 480 horas al Borcher 0241 (DEHA con DEF, disponible de Borcher GmbH Ltd.), pero un comportamiento mejorado inhibidor de la formación de piel

como se observa en el Ejemplo 1.

El Ejemplo 3 muestra que la combinación de dietilhidroxilamina con una alquilamina mostró un aumento de la resistencia a la formación de piel, sin comprometer el comportamiento de secado, en comparación con la MEKO y DEHA con DEF de la técnica anterior.

5 Ejemplo 4

10

Este ejemplo muestra el comportamiento de formulaciones de DEHA-alquilalcanolaminas que no contienen compuestos orgánicos volátiles adicionales tales como DEF, en una resina de aceite medio. Se usó una resina de aceite medio habitual, Beckosol 11081 (disponible de Reichhold Chemicals, Inc.), que contiene 50% de sólidos, para comparar MEKO con combinaciones de DEHA y alquilalcanolaminas. A la resina se añadió octoato de cobalto, de forma que la concentración final de iones cobalto fue 0,2%. A la mezcla de resina-cobalto se añadió MEKO, o DEHA con una alquilalcanolamina. Se prepararon muestras de diez gramos en una base equimolar usando 750 ppm (por ejemplo, 750 mg/l; 0,0084 moles de DEHA/l) de hidróxido de dietilhidroxilamina (DEHA).

Tabla 4

MEKO (0,055 mmoles activos)	MEKO (0,114 mmoles activos)	Dietilhidroxilamina (0,065 mmoles) +	Dietilhidroxilamina (0,068 mmoles) +	Dietilhidroxilamina (0,069 mmoles) +
		Dietilforma-mida (0,016 mmoles)	Diisopropliami-noetanol (0,018 mmoles)	Etilamino-etanol (0,018 mmoles)
2 Días	7 Días	32 Días	37 Días	37 Días

Las muestras de MEKO mostraron una mala resistencia a la formación de piel, incluso a 0,114 mmoles. La muestra que contiene dietilhidroxilamina con dietilformamida mostró un mejor comportamiento de formación de piel que las muestras de MEKO. Las muestras que contienen dietilhidroxilamina con alquilalcanolaminas, DiPAE o EAE, mostraron el mejor comportamiento global formador de piel. El comportamiento formador de piel de las muestras que contienen DEHA con una alquilalcanolamina fue mejor que el de aquellas que contienen DEHA con DEF, aunque no fueron necesarios codisolventes adicionales en las muestras de DEHA-alquilalcanolamina.

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra el comportamiento de secado de la resina de aceite medio usada en el Ejemplo 4 con cantidades equimolares de agentes inhibidores de la formación de piel, basado en 750 ppm de DEHA (~0,085 mmoles de DEHA/10 gramos de resina). La concentración de cobalto para el estudio del comportamiento de secado se redujo hasta 0,1%. La resina con el secador de cobalto y los agentes inhibidores de la formación de piel se colocó sobre un sustrato, y se usó una barra de Mayer para aplicar un revestimiento de tres mil (0,00762 cm) de grosor. Las muestras se colocaron en una campana de extracción con aire que fluye sobre las muestras a alrededor de 100 pies por minuto. El tiempo libre de pegajosidad se determinó por la ausencia de una huella sobre la resina.

Tabla 5

Tiempo de Secado	MEKO (0,4487 mmoles) (0,4487 mmoles x 25% = 0,112 mmoles de MEKO activa)	Dietilhidroxilamina (0,085 mmoles) + Dietilformamida (0,026 mmoles)	DEHA (0,090 mmoles)	DEHA (0,068 mmoles) + DiPAE (0,017 mmoles)	DEHA (0,068 mmoles) + TBA (0,017 mmoles)
Libre de	Libre de pegajosi-	Libre de pegajosidad	Libre de pegajosidad	Libre de pegajosidad	Libre de
pegajosidad	dad	Tiempo >2 Horas	Tiempo >2 Horas	Tiempo >2 Horas	pegajosidad Tiempo
	Tiempo >2 Horas				>2 Horas
3,5 Horas	MEK DRs 11	MEK DRs 8	MEK DRs 7	MEK DRs 8	MEK DRs 7
30 Horas	MEK DRs 14	MEK DRs 11	MEK DRs	MEK DRs 9	MEK DRs 9
			8		
146 Horas	MEK DRs 14	MEK DRs 12	MEK DRs 12	MEK DRs 12	MEK DRs 12

La resina que contiene el agente de MEKO inhibidor de la formación de piel mostró la velocidad más rápida de secado debido a la elevada volatilidad de MEKO, pero produjo el peor comportamiento inhibidor de la formación de piel como se observa en el Ejemplo 1. Después de alrededor de 30 horas, las muestras que contienen DEHA con una

30

alquilamina (TBA) o una alquilalcanolamina (DiPAE) mostraron un comportamiento de secado similar a la muestra de DEHA que contiene la DEF, pero no hay VOC adicionales como con el uso de DEF.

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra el comportamiento de secado de la resina de aceite medio usada en el Ejemplo 4 con cantidades equimolares de agentes inhibidores de la formación de piel basadas en 750 ppm de DEHA (~0.085 mmoles de DEHA/10 gramos de resina). Sin embargo, la concentración de DEHA se redujo hasta 0,0515 mmoles, y la concentración de amina se incrementó hasta 0,0340 mmoles. La concentración de cobalto para el estudio del comportamiento de secado fue 0,1%. La resina con el secador de cobalto y los agentes inhibidores de la formación de piel se colocó sobre un sustrato, y se usó una barra de Mayer para aplicar un revestimiento de tres mil (0,00762 cm) de grosor. Las muestras se colocaron en una campana de extracción con aire que fluye sobre las muestras a alrededor de 100 pies por minuto. El tiempo libre de pegajosidad se determinó por la ausencia de una huella sobre la resina.

Tabla 6

Tiempo de Secado	MEKO (0,4487 mmoles) (0,4487 mmoles x 25% = 0,112 mmoles de MEKO activa)	Dietilhidroxilamina (0,085 mmoles) + Dietilformamida (0,026 mmoles)	DEHA (0,090 mmoles)	DEHA (0,0515 mmoles) + DiPAE (0,0342 mmoles)	DEHA (0,0515 mmoles) + TBA (0,0342 mmoles)
Libre de pegajosidad	Libre de pegajosidad Tiempo >2 Horas	Libre de pegajosidad Tiempo >2 Horas	Libre de pegajosidad Tiempo >2 Horas	Libre de pegajosidad Tiempo >2 Horas	Libre de pegajosidad Tiempo >2 Horas
3,5 Horas	MEK DRs 11	MEK DRs 8	MEK DRs 7	MEK DRs 8	MEK DRs 10
30 Horas	MEK DRs 14	MEK DRs 11	MEK DRs 8	MEK DRs 10	MEK DRs 11
146 Horas	MEK DRs 14	MEK DRs 12	MEK DRs 12	MEK DRs 14	MEK DRs 13

La resina que contiene el agente de MEKO inhibidor de la formación de piel mostró la velocidad más rápida 15 de secado debido a la elevada volatilidad de MEKO, pero produjo el peor comportamiento inhibidor de la formación de piel como se observa en el Ejemplo 1. Después de alrededor de 30 horas, las muestras que contienen DEHA con una alquilamina (TBA) o una alquilalcanolamina (DiPAE) mostraron un comportamiento de secado similar a la muestra de DEHA que contiene la DEF, pero no hay VOC adicionales como con el uso de DEF.

Ejemplo 7

Se llevó a cabo un ensayo adicional de las propiedades inhibidoras de la formación de piel de los agentes inhibidores de la formación de piel solos o con copromotores. Se prepararon disoluciones de ensayo, A a L, como se describe más abajo. Como medio de curado, se usó aceite de tung. Cuando se añade cobalto Co(II) al aceite de tung, provoca rápidamente el curado, pérdida de insaturación cis en el aceite, produciendo una película dura. La adición de un agente inhibidor de la formación de piel puede ralentizar el curado del aceite de tung.

En este ejemplo, se usó, como matriz de resina, aceite de tung en combinación con secador de cobalto (Co). La matriz de resina se formó a partir de una muestra de 150 gramos de aceite de tung, a la que se añadió 0.1% en peso de Co(II) (Co 12 disponible de OMG America, Westlake, OH). El cobalto se mezcló adecuadamente en el aceite de tung.

El agente inhibidor de la formación de piel concentrado y las disoluciones de agente inhibidor de la formación de piel/copromotor se prepararon según lo siguiente:

Disolución A: metiletilcetoxima: disolución activa al 25% en alcoholes minerales: añádanse 1,40 gramos de esta disolución activa al 25% en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

Disolución B: hidroquinona (HQ): disuélvanse 1,402 gramos de HQ en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

Disolución C: metilhidroquinona (MeHQ): disuélvanse 1,401 gramos de MeHQ en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

Disolución D: metiletilcetoxima (MEKO)/diisopropilaminoetanol (DiPAE) - MEKO, como una disolución activa al 25% en alcoholes minerales: añádanse 1,093 gramos de esta disolución de MEKO activa al 25% junto con 0,307 gramos de DiPAE en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

Disolución E: hidroquinona (HQ)/diisopropilaminoetanol (DiPAE): disuélvanse 0,7484 gramos de HQ y 0,6516

7

10

5

20

25

30

gramos de DiPAE en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

5

10

20

2.5

30

35

50

Disolución F: metilhidroquinona (MeHQ)/diisopropilaminoetanol (DiPAE): disuélvanse 0,7900 gramos de MeHQ y 0,610 gramos de DiPAE en 8,60 gramos de alcoholes minerales.

Disolución G: metiletilcetoxima: disolución activa al 25% en alcoholes minerales: añádanse 1,403 gramos de esta disolución activa al 25% en 8,60 gramos de agua.

Disolución H: hidroquinona (HQ): disuélvanse 1,406 gramos de HQ en 8,60 gramos de agua.

Disolución I: metilhidroquinona (MeHQ): disuélvanse 1,402 gramos de MeHQ en 8,60 gramos de agua.

Disolución J: metiletilcetoxima (MEKO)/diisopropilaminoetanol (DiPAE): disolución activa al 25% de MEKO en alcoholes minerales: añádanse 1,093 gramos de esta disolución activa al 25% junto con 0,307 gramos de DiPAE en 8,60 gramos de agua.

Disolución K: hidroquinona (HQ)/diisopropilaminoetanol (DiPAE): disuélvanse 0,7484 gramos de HQ y 0,6516 gramos de DiPAE en 8,60 gramos de agua.

Disolución L: metilhidroquinona (MeHQ)/diisopropilaminoetanol (DiPAE): disuélvanse 0,7900 gramos de MeHQ y 0,610 gramos de DiPAE en 8,60 gramos de agua.

Las disoluciones anteriores se formularon en las siguientes muestras, y se evaluó el comienzo de la formación de piel.

Muestra 1: sin agente inhibidor de la formación de piel: una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se colocó en una botella de vidrio. La botella se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 2: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,2096 gramos de Disolución A anterior (MEKO en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 3: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0675 gramos de Disolución B anterior (HQ en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 4: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0759 gramos de Disolución C anterior (MeHQ en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 5: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,1610 gramos de Disolución D anterior (MEKO/DiPAE en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 6: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0759 gramos de Disolución E anterior (HQ/DiPAE en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 7: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0812 gramos de Disolución F anterior (MeHQ/DiPAE en alcoholes minerales). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 8: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,2091 gramos de Disolución G anterior (MEKO en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 9: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0671 gramos de Disolución H anterior (HQ en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Muestra 10: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0762 gramos de Disolución I anterior (MeHQ en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

- Muestra 11: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,1599 gramos de Disolución J anterior (MEKO/DiPAE en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.
- Muestra 12: A una muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0760 gramos de 10 Disolución K anterior (HQ/DiPAE en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.
- Muestra 13: A otra muestra de 10 gramos de aceite de tung/secador de Co se añadieron 0,0819 gramos de Disolución L anterior (MeHQ/DiPAE en agua). La disolución se mezcló en una botella de vidrio y se colocó en una campana de extracción, fluyendo aire sobre la parte superior de la botella de vidrio a la velocidad de aproximadamente 100 pies³/minuto.

Los resultados del ensayo de las muestras A a L se resumen en la Tabla 7.

5

Tabla 7

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
Día 1	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 2	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 4	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 5	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 6	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 7	Se formó piel	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 8	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 9	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel
Día 10	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel
Día 11	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel
Día 12	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel

20 Tabla 7 continuación

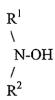
	Muestra 1	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12	Muestra 13

Día 1	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 2	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 4	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 5	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 6	Se formó piel	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 7	Se formó piel	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 8	Se formó piel	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 9	Se formó piel	Se formó piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 10	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 11	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel	Sin piel
Día 12	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Sin piel	Sin piel
Día 13	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Comienzo de formación de piel	Comienzo de formación de piel
Día 14	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel
Día 15	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel		
Día 16	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel	Se formó piel

Los datos en la Tabla 7 muestran la eficacia de la combinación de la presente invención controlando la formación de piel sin afectar de forma adversa al tiempo de secado. Los datos muestran que un depurador de oxígeno y una alquilamina y/o alquilalcanolamina se pueden disolver en alcoholes minerales o agua y después se pueden añadir a la resina alquídica durante la fabricación de la resina para proporcionar una resina con un secado aceptable y una formación controlada de piel.

REIVINDICACIONES

- Un material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa, y, como un agente inhibidor de la formación de piel, una combinación que comprende
 - a) un depurador orgánico de oxígeno de la fórmula general



5

10

15

20

25

30

en la que R¹ y R² representan mutua e independientemente hidrógeno, una molécula o radical alifático de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C₆-C₁₂, una molécula o radical aralifático de C₇-C₁₄, o una molécula o radical cicloalifático de C_5-C_7 ,

b) una alquilamina de fórmula (II)

en la que R³, R⁴ y R⁵ pueden ser mutua e independientemente hidrógeno, pero los tres no pueden ser hidrógeno, una molécula o radical alifático de C1-C20 saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C6-C12, una molécula o radical aralifático de C7-C14, o una molécula o radical cicloalifático de C5-C7, y

c) una alquilalcanolamina de fórmula (III)

en la que R⁶ y R⁸ pueden ser mutua e independientemente hidrógeno, pero ambos no pueden ser hidrógeno, una molécula o radical alifático de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, un radical arílico de C₆-C₁₂, una molécula o radical aralifático de C₇-C₁₄, o una molécula o radical cicloalifático de C₅-C₇, y R⁷ puede ser una molécula o radical alifático de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o polisustituido, o una molécula o radical arílico de C₆-C₁₂, una molécula o radical aralifático de C₇-C₁₄, o una molécula o radical cicloalifático de C₅-C₇.

- El material de revestimiento, pintura o acabado de la reivindicación 1, en el que el depurador orgánico de oxígeno se selecciona de hidroxilamina, monometilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metiletilhidroxilamina, monoetilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, dibencilhidroxilamina, monoisopropilhidroxilamina, y sus mezclas.
- El material de revestimiento, pintura o acabado de la reivindicación 1, en el que la alquilamina se selecciona de: monoetilamina, dietilamina, trietilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, monobutilamina, dibutilamina, tributilamina, monoamilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina, etildiisopropilamina, sec-butilamina, tetrametilpropilendiamina, dietilaminopropilamina, 3-metoxipropilamina, dimetilaminopropilaminopropilamina y 3isopropoxipropilamina, y sus mezclas.
- El material de revestimiento, pintura o acabado de la reivindicación 1, en el que la 4.alquilalcanolamina se selecciona de: metilaminoetanol, dimetilaminoetanol, metildietanolamina, etilaminoetanol, 35 dietilaminoetanol, dimetilamino-2-propanol, isopropilaminoetanol, diisopropilaminoetanol, butilaminoetanol, dibutilaminoetanol, butildietanolamina, terc-butilaminoetanol, y sus mezclas.

- 5.- El material de revestimiento, pintura o acabado de la reivindicación 1, que contiene la mencionada combinación en una cantidad de 0,001 a 2% en peso, basado en el revestimiento de superficie total.
- 6.- El material de revestimiento, pintura o acabado de la reivindicación 1, que contiene una resina alquídica como el formador de película que seca de forma oxidativa.
- 7.- Un procedimiento para la producción de un material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa, que comprende incorporar en el material de revestimiento, pintura o acabado una combinación inhibidora de la formación de piel que comprende a) un depurador orgánico de oxígeno con b) una alquilamina de fórmula (II) y/o c) una alquilalcanolamina de fórmula (III), en el que a), b) y c) son como se definen en la reivindicación 1.

5

15

30

35

- 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho depurador orgánico de oxígeno se selecciona de hidroxilamina, monometilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metiletilhidroxilamina, monoetilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, dibencilhidroxilamina, monoisopropilhidroxilamina, y sus mezclas.
 - 9.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la alquilamina se selecciona de: monoetilamina, dietilamina, trietilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, monobutilamina, dibutilamina, tributilamina, monoamilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina, etildiisopropilamina, sec-butilamina, tetrametilpropilendiamina, dietilaminopropilamina, 3-metoxipropilamina, dimetilaminopropilaminopropilamina y 3-isopropoxipropilamina, y sus mezclas
- 10.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la alquilalcanolamina se selecciona de: metilaminoetanol, dimetilaminoetanol, metildietanolamina, etilaminoetanol, dietilaminoetanol, dimetilamino-2-propanol, isopropilaminoetanol, diisopropilaminoetanol, butilaminoetanol, dibutilaminoetanol, butildietanolamina, tercbutilaminoetanol, y sus mezclas.
 - 11.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa contiene dicha combinación en una cantidad de 0,001 a 2% en peso, basado en el revestimiento de superficie total.
- 25 12.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa contiene una resina alquídica como el formador de película que seca de forma oxidativa.
 - 13.- Un artículo revestido con un material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa, en el que se incorpora una combinación inhibidora de la formación de piel, que comprende a) un depurador orgánico de oxígeno, con b) una alquilamina de fórmula (II), y/o c) una alquilalcanolamina de fórmula (III), en la que a), b) y c) son como se definen en la reivindicación 1, en el material de revestimiento, pintura o acabado.
 - 14.- El artículo de la reivindicación 13, en el que dicha hidroxilamina se selecciona de hidroxilamina, monometilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metiletilhidroxilamina, monoetilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, monoisopropilhidroxilamina, y sus mezclas.
 - 15.- El artículo de la reivindicación 13, en el que la alquilamina se selecciona de: monoetilamina, dietilamina, trietilamina, monoisopropilamina, diisopropilamina, monobutilamina, dibutilamina, tributilamina, monoamilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina, etildiisopropilamina, sec-butilamina, tetrametilpropilendiamina, dietilaminopropilamina, 3-metoxipropilamina, dimetilaminopropilamina y 3-isopropoxipropilamina, y sus mezclas
 - 16.- El artículo de la reivindicación 13, en el que la alquilalcanolamina se selecciona de: metilaminoetanol, dimetilaminoetanol, metildietanolamina, etilaminoetanol, dietilaminoetanol, dimetilamino-2-propanol, isopropilaminoetanol, diisopropilaminoetanol, butilaminoetanol, dibutilaminoetanol, butildietanolamina, tercbutilaminoetanol, y sus mezclas.
- 45 17.- El artículo de la reivindicación 13, el que dicho material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa contiene dicha combinación en una cantidad de 0,001 a 2% en peso, basado en el revestimiento de superficie total.
- 18.- El artículo de la reivindicación 13, en el que dicho material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película que seca de forma oxidativa contiene una resina alquídica como el formador de película que seca de forma oxidativa.