

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 348**

51 Int. Cl.:
C09D 7/04 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06787776 .1**
96 Fecha de presentación: **18.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1907487**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54 Título: **Compuesto anti-formación de piel y composiciones que lo contienen**

30 Prioridad:
27.07.2005 US 190231

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**MARTYAK, Nicholas, M. y
ALFORD, Daniel**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 348 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto anti-formación de piel y composiciones que lo contienen

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a agentes anti-formación de piel para revestimientos de secado por oxidación. Los agentes anti-formación de piel comprenden mezclas de compuestos, es decir, combinaciones de aditivos. La invención se refiere, además, a composiciones de revestimiento que contienen dichos agentes anti-formación de piel y artículos
10 revestidos con ellos. Los agentes anti-formación de piel son combinaciones de agentes depuradores de oxígeno orgánicos. La invención se refiere, además, a composiciones que contienen estos agentes anti-formación de piel tales como composiciones de revestimiento tales como resinas alquídicas de secado por oxidación.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Son conocidos pinturas y revestimientos de secado por oxidación incoloros y pigmentados, basados en aceites de secado por oxidación, resinas alquídicas, ésteres epoxídicos y otros aceites refinados de secado por oxidación. Estos aceites y aglutinantes se reticulan oxidativamente bajo la influencia del oxígeno (preferiblemente oxígeno atmosférico) por medio de la adición de secantes tales como carboxilatos de metales de transición. Si esta
20 reticulación tiene lugar antes de que se utilice realmente el producto, se puede formar sobre la superficie una película de barrera sólida, una piel. La formación de la piel puede producirse en recipientes abiertos o cerrados. Esto es muy indeseable y, por lo tanto, debe evitarse, ya que dificulta más el trabajo con la pintura y, habitualmente, interfiere en la distribución uniforme de los secantes. La acumulación de los secantes en la piel de pintura que se forma puede conducir a demoras considerables en el secado de la pintura cuando se aplica.

La formación de una piel de la película de pintura después de la aplicación también es desventajosa. Un secado excesivamente rápido de la superficie de la pintura evita que las capas de película inferiores se sequen uniformemente, debido a que están protegidas frente al oxígeno, el cual se evita que penetre lo suficientemente en y se disperse dentro de la película de pintura. Esto puede conducir, entre otras cosas, a problemas de flujo en la
30 película de pintura, a problemas de adherencia o a películas insuficientemente duras.

Es conocido añadir sustancias orgánicas a una pintura que inhiben la reacción del secante con oxígeno (atmosférico) al unir el oxígeno o al complejar el metal secante.

La patente de EE.UU. número 4.618.371 describe el uso de α -hidroxi-cetonas alifáticas en calidad de agentes anti-formación de piel. El documento DE-A 1 519 103 describe hidroxilaminas N,N-dialquiladas para este fin. Sin embargo, debido a su baja volatilidad, las hidroxilaminas solas pueden conducir a serias demoras en el secado y, a menudo, también a valores reducidos de la dureza de la película, de modo que sus aplicaciones posibles son limitadas. No han sido capaces de adquirir una aceptación comercial en calidad de agentes anti-formación de piel. La
40 patente de EE.UU. número 6.730.157 describe el uso de hidroxilaminas orgánicas tales como dietilhidroxilamina y compuestos de β -dicarbonilo tales como dietilformamida en calidad de agentes anti-formación de piel. La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 2003/0047112 describe una mezcla de una amina alifática y/o su sal con un compuesto de la fórmula especificada en dicha memoria, tal como dietilformamida en calidad de un aditivo anti-formación de piel para sistemas de lacas. La patente de EE.UU. número 6.224.659 describe el uso de una
45 combinación de compuestos de estaño en calidad de agentes anti-formación de piel para aglutinantes de secado por oxidación.

Un aspecto principal en la tecnología de las resinas alquídicas es curar rápidamente o secar la resina, lo cual ocurre a través de una reticulación oxidativa, al tiempo que se mantienen propiedades anti-formación de piel adecuadas. Revestimientos de secado por oxidación incluyen típicamente uno o más "secantes" tales como metales para ayudar
50 a la reacción de secado oxidativa. Son comunes combinaciones de un secante primario y un secante secundario. Actualmente, el cobalto es el secante primario más habitualmente utilizado, a pesar de que se pueden emplear otros metales de los Grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B y 8B de la Tabla Periódica o combinaciones de los mismos.

55 La anti-formación de piel requiere ralentizar la reacción de curado oxidativa en la interfaz aire-resina, mientras que el

5 secado requiere la aceleración de la reticulación oxidativa a través de la película de resina. Oximas, que actúan en
 calidad de agentes depuradores de oxígeno, o compuestos fenólicos adecuados se utilizan lo más frecuentemente
 como agentes anti-formación de piel en la industria. Sin embargo, agentes anti-formación de piel fenólicos resultan
 en una demora significativa en el secado de la superficie, de modo que solamente son adecuados para determinadas
 composiciones de revestimiento. Por otra parte, las oximas tales como, p. ej., metil-etil-cetoxima (MEKO) o
 butiraldoxima, exhiben sólo ligeras demoras en el secado de la superficie debido a su volatilidad. La elevada
 volatilidad de oximas resulta en una pérdida rápida de este agente anti-formación de piel a partir del alquido en un
 bote de almacenamiento o película aplicada y, así, no controla de manera adecuada la formación de piel. La
 desventaja más importante de las oximas, que se utilizan ampliamente hoy en día, estriba en su toxicidad. Como
 consecuencia de ello, los usuarios han de observar precauciones de protección del personal elaborador cuando
 trabajan con pinturas que contienen oximas en calidad de agentes anti-formación de piel.

15 Se descubrió que el uso de la combinación de dos agentes depuradores de oxígeno según se describe más abajo,
 proporciona la inhibición de la formación de piel con un impacto mínimo sobre las propiedades de secado. En
 particular, se podrían evitar las desventajas arriba mencionadas de las hidroxilaminas especificadas en calidad de
 agentes anti-formación de piel al combinar dos agentes depuradores de oxígeno y, así, se obtienen productos que
 mejor satisfacen los requisitos en calidad de agentes anti-formación de piel.

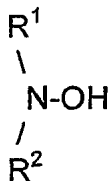
20 La incorporación de una combinación de dos agentes depuradores de oxígeno de acuerdo con la presente invención
 en un revestimiento de secado al aire, tal como un revestimiento de resina alquídica, proporciona un sistema de
 resina alquídica que es resistente a la indeseable formación de piel y exhibe un secado mejorado de las películas de
 resina después de la aplicación.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un agente anti-formación de piel que es una combinación sinérgica de una
 hidroxilamina e hidroquinona. Se encontró que una combinación de este tipo proporciona un control eficaz anti-
 formación de piel a una concentración total de agente depurador de oxígeno más baja. Esta concentración reducida
 de agente depurador de oxígeno permite un secado a fondo aceptable, sin la necesidad de un activador del secante.
 Esto permite proporcionar una combinación de dos agentes depuradores de oxígeno para el control eficaz de los
 procedimientos tanto de formación de piel como de secado a fondo. El control de la formación de piel, que es el
 secado en la interfaz aire-resina y el control del secado a fondo o secado de todo el revestimiento de resina son
 ambos preocupantes para la formulación de revestimiento de resina. Se descubrió que la selección apropiada de
 múltiples agentes depuradores de oxígeno puede proporcionar un control de ambas propiedades, al tiempo que
 limita los materiales añadidos a la base de resina.

40 Un agente depurador de oxígeno orgánico o inorgánico es un material que exhibe la capacidad de formar complejo
 con el oxígeno libre y ralentizar sus reacciones oxidativas. Ejemplos representativos de agentes depuradores de
 oxígeno orgánicos incluyen, pero no se limitan a: hidroquinonas, hidroquinonas sustituidas, semi-hidroquinonas,
 catecol, catecoles sustituidos, ácido eritóbico, ácido ascórbico, compuestos de hidroxilamina, carbohidrazidas y
 metil-etil-cetoxima. Ejemplos representativos de agentes depuradores de oxígeno inorgánicos incluyen, pero no se
 limitan a hidrazina y sulfitos. La presente invención se dirige a dichas combinaciones de dos agentes depuradores de
 oxígeno seleccionados de manera que se controla la formación de piel a una dosificación de agente depurador de
 oxígeno lo suficientemente baja como para que sea aceptable el secado a fondo, sin la necesidad de un activador
 del secante. Las combinaciones son combinaciones de una hidroxilamina e hidroquinona en una relación de
 hidroxilamina a hidroquinona que oscila entre 0,1 y 10 a 10 a 0,1 partes en peso.

Agentes depuradores de oxígeno de hidroxilamina de acuerdo con la presente invención son de la fórmula general:



50 en que R^1 y R^2 , mutuamente independientes, son hidrógeno, una molécula o radical alifático C_1-C_{20} lineal o

ramificado, saturado o insaturado, que puede estar opcionalmente mono- o poli-sustituido, o una molécula o radical arilo C₆-C₁₂, una molécula o radical aralifático C₇-C₁₄ o un compuesto cicloalifático C₅-C₇.

5 Compuestos de hidroxilamina representativos incluyen, pero no se limitan a: hidroxilamina, metilhidroxilamina, dimetilhidroxilamina, metil-etilhidroxilamina, etilhidroxilamina, dietilhidroxilamina, dibutilhidroxilamina, dibencilhidroxilamina, mono-isopropilhidroxilamina y mezclas de las mismas. Una hidroxilamina preferida es dietilhidroxilamina (DEHA).

10 Agentes depuradores de oxígeno de hidroquinona de acuerdo con la presente invención están no sustituidos.

10 La invención se refiere también a composiciones de materia tales como materiales de revestimiento, pinturas o acabados que contienen una combinación de este tipo de agentes anti-formación de piel.

15 Para los fines de la invención, mezclas de los dos agentes depuradores de oxígeno orgánicos se utilizan solas o en forma de disoluciones, dispersiones o emulsiones en agua y/o disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos adecuados incluyen todos los disolventes convencionales tales como compuestos aromáticos, minerales trementina, cetonas, alcoholes, éteres y ésteres de ácidos grasos. La presente invención proporciona nuevos medios para equilibrar la necesidad de un secado a fondo rápido de un revestimiento de resina tal como un revestimiento de resina alquídica, al tiempo que se mantiene un control oxidativo aceptable en la interfaz aire-resina para controlar la
20 formación de piel.

25 Para uso de acuerdo con la presente invención, los dos agentes depuradores de oxígeno orgánicos se pueden utilizar en una amplia gama de mezclas uno con otro. Se utilizan en una relación del primer agente depurador de oxígeno (A) al segundo agente depurador de oxígeno (B) de (A):(B) de 0,1:10 a 10:0,1 partes. Se pueden utilizar en forma pura o en disolución acuosa o dispersión o emulsión acuosa, o en forma de disoluciones en disolventes orgánicos. Acuoso en este contexto pretende dar a entender que el agua es el único disolvente o se añade en una cantidad superior al 50% en peso con respecto a la mezcla de disolventes junto con disolventes orgánicos convencionales (p. ej. alcoholes).

30 La cantidad de la combinación de agente anti-formación de piel utilizada en un sistema de revestimiento depende principalmente del contenido de aglutinante y secante utilizados en la composición de revestimiento particular. Como norma general, se deberían añadir entre aproximadamente 0,001 y 2,0% en peso de mezclas de una combinación de agentes depuradores de oxígeno de acuerdo con la presente invención. Cantidades preferidas a utilizar son de aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso, con respecto en cada caso a la composición global de la composición de
35 revestimiento. Las cantidades también pueden depender del tipo de aglutinante y de los pigmentos utilizados en la composición de revestimiento. Así, en sistemas especiales, la cantidad relativa de aditivo a utilizar también puede ser mayor que aproximadamente 2,0% en peso (con relación a la composición global).

40 Es una ventaja de la combinación de agentes anti-formación de piel de la presente invención que ésta evita de forma fiable la formación de piel en una amplia gama de aglutinantes y cuando se utiliza con diversos secantes, pero no influye desfavorablemente sobre otras propiedades de secado de la resina tal como el secado a fondo.

45 Agentes depuradores de oxígeno solos tales como DEHA son suficientes para inhibir o ralentizar la propensión a la formación de piel en la interfaz aire-alquido. Sin embargo, la relativa baja volatilidad de DEHAs provoca un comportamiento de secado a fondo retardado. Por ejemplo, la adición de 500 ppm de DEHA a un alquido es suficiente para ralentizar la formación de piel, pero puede tardar de horas a días a que se seque por completo la capa de alquido.

50 También es deseable tener un solo envase de aditivo o aditivos anti-formación de piel. Los autores de la presente invención han encontrado que es posible reducir la concentración del aditivo primario anti-formación de piel, pero haciéndolo más activo al añadir un aditivo adicional que actúa de una manera sinérgica con el aditivo primario anti-formación de piel. La menor concentración del aditivo primario anti-formación de piel permite un secado a fondo rápido, sin la necesidad de aditivos tales como alquilaminas o alquil-alcanolaminas.

55 La invención se ilustra adicionalmente, pero no pretende estar limitada por los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se especifique de otro modo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 Se evaluaron las capacidades de depuración de oxígeno de un primer agente depurador de oxígeno dietilhidroxilamina (DEHA) con un segundo agente depurador de oxígeno hidroquinona (HQ), cada uno solo y en combinación. Se prepararon disoluciones acuosas que contenían DEHA e hidroquinona, cada una a razón de 1×10^{-3} M solas [89 ppm de DEHA; 110 ppm de HQ] y luego una mezcla que contenía DEHA:HQ 6:1 a una concentración
 10 total de la mezcla de 1×10^{-3} M. Las disoluciones se ajustaron a pH 9,0, y la separación de oxígeno a partir de la disolución acuosa se vigiló utilizando un electrodo sensible a O₂. Los resultados demostraron que DEHA es eficaz en la depuración de oxígeno disuelto (OD), HQ es ligeramente más eficaz que DEHA. La combinación de los dos agentes depuradores de oxígeno es más eficaz que por sí solos. La Tabla 1 resume los resultados.

Tabla 1

DEHA (pH 9)		HQ (pH 9)		DEHA:HQ 6:1 (pH 9)	
Tiempo (min)	O ₂ (ppm)	Tiempo (min)	O ₂ (ppm)	Tiempo (min)	O ₂ (ppm)
1	8,69	1	5,50	1	3,53
2	8,22	2	3,82	2	1,68
3	7,94	3	2,80	3	0,85
4	7,75	4	2,25	4	0,49
5	7,61	5	1,70	5	0,33
6	7,48	6	1,44	6	0,25
7	7,36	7	1,19	7	0,23
8	7,26	8	1,05	8	0,21
9	7,15	9	0,95	9	0,20
10	7,06	10	0,87	10	0,21
15	6,64	15	0,74	15	0,21
20	6,30	20	0,74	20	0,22
25	6,01	25	0,75	25	0,23
30	5,76	30	0,78	30	0,24
60	4,85	60	1,07	60	0,24
90	4,46	90	1,64	90	0,29

Ejemplo 2

20 En este ejemplo se utilizó aceite de Tung como medio de curado. Cuando se añade cobalto, Co(II), a aceite de Tung, éste determina rápidamente el curado (pérdida de la insaturación cis en el aceite), produciendo una película dura. La adición de uno o más agentes anti-formación de piel a una combinación de este tipo ralentiza el curado del aceite de Tung. Se prepararon muestras como sigue y se colocaron en botellas. Se hizo circular aire sobre la parte superior de las botellas y se observaron las muestras y se vigiló el inicio de la formación de piel sobre la superficie.

25 Curado del aceite de Tung solamente: A una muestra de 100 gramos de aceite de Tung se añadió 0,1% en peso de Co(II) (Co 12 disponible de OMG America, Westlake, OH). El cobalto se mezcló en el aceite de Tung.

30 Disoluciones de agente o agentes anti-formación de piel concentradas según se describe más abajo se prepararon en agua y luego se añadieron a muestras de aceite de Tung/cobalto preparadas como se describe arriba. No se añadieron co-promotores tales como aminas.

35 **Muestra A. Sin agente anti-formación de piel:** Una muestra de 10 gramos de aceite de Tung-Co(II) se dispuso en una botella de vidrio. La botella se coloca en una campana de extracción con aire circulando sobre la parte superior de la botella de vidrio a una velocidad de aproximadamente 100 pies cúbicos/minuto [2831,68 l/minuto].

Muestra C. HQ sola: Una muestra de 10 gramos de aceite de Tung-Co(II) se dispuso en una botella de vidrio y se

añadió HQ $2,2 \times 10^{-3}$ M (aproximadamente 247 ppm). La disolución se mezcló y la botella se colocó en una campana de extracción con aire circulando sobre la parte superior de la botella de vidrio a una velocidad de aproximadamente 100 pies cúbicos/minuto [2831,68 l/minuto].

- 5 **Muestra D. DEHA:HQ [6:1]:** Una muestra de 10 gramos de aceite de Tung-Co(II) se dispuso en una botella de vidrio y se añadió la mezcla $2,2 \times 10^{-3}$ M [aproximadamente 152 ppm de DEHA más 32 ppm de HQ]. La disolución se mezcló y la botella se colocó en una campana de extracción con aire circulando sobre la parte superior de la botella de vidrio a una velocidad de aproximadamente 100 pies cúbicos/minuto [2831,68 l/minuto]. La Tabla 2 resume los resultados.

10

Tabla 2

Disolución /días	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
0	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
1	Formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
2	Formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
3	Formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
4	Formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
5	Formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel	Sin formación de piel
6	Formación de piel	Comienza a formarse piel	Comienza a formarse piel	Sin formación de piel
7	Formación de piel	Piel	Formación de piel	Sin formación de piel
8	Formación de piel	Piel	Formación de piel	Sin formación de piel
9	Formación de piel	Formación de piel	Formación de piel	Comienza a formarse piel
10	Formación de piel	Formación de piel	Formación de piel	Formación de piel
11	Formación de piel	Formación de piel	Formación de piel	Formación de piel

- 15 Los datos demuestran que la combinación de los dos agentes depuradores de oxígeno actuaban en concierto para ralentizar de manera más eficaz la formación de piel que cualquier agente depurador de oxígeno solo.

- 20 El método preferido de la invención consiste en utilizar una combinación de dos agentes depuradores de oxígeno como un envase anti-formación de piel, comprendiendo un componente el agente anti-formación de piel principal y actuando el otro componente para "activar" al componente principal. Se piensa que agentes no depuradores de oxígeno tales como secantes convencionales también podrían actuar para activar la combinación de la presente invención. Secantes convencionales incluyen metales tales como cobalto o metales seleccionados de los Grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B y 8B, o combinaciones de los mismos.

REIVINDICACIONES

- 5
- 1.- Uso de una combinación sinérgica de una hidroxilamina e hidroquinona en una relación de hidroxilamina a hidroquinona que oscila entre 0,1 a 10 y 10 a 0,1 partes en peso en calidad de un agente anti-formación de piel en un material de revestimiento, pintura o acabado que contiene un formador de película de secado por oxidación.
 - 2.- El uso de la reivindicación 1, en donde dicha hidroxilamina es dietilhidroxilamina.
 - 3.- El uso de la reivindicación 2, en donde la relación de dietilhidroxilamina a hidroquinona es 6:1.