

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 279**

51 Int. Cl.:

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 7/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C08K 5/3467 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12809736 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2794787**

54 Título: **Agente secante para composiciones de revestimiento auto-oxidables**

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194692

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

17.12.2015

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**MEIJER, MICHEL DANIEL;
VAN WEELDE, EDDY;
VAN DIJK, JOSEPH THEODORUS MARIA y
FLAPPER, JITTE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 554 279 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

Agente secante para composiciones de revestimiento auto-oxidables

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida a un procedimiento para producir un agente secante basado en Mn para usar en una composición de revestimiento auto-oxidable. La presente invención está además dirigida a una composición de revestimiento auto-oxidable que comprende tal agente secante, al uso de dicha composición y también a un sustrato revestido con dicha composición.

Antecedentes de la invención

10 Muchos artículos de nuestra vida cotidiana están revestidos con revestimientos que tienen una función protectora, indicadora o decorativa. En los últimos años, se ha invertido un esfuerzo considerable para desarrollar composiciones de revestimiento con sostenibilidad acrecentada, es decir, revestimientos caracterizados por un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) – y que realmente pueden estar exentos de disolventes – y/o revestimientos que contienen resinas y aditivos que están basados en recursos renovables. A este último respecto, ahora es bien conocido el empleo de resinas funcionalizadas con ácidos grasos insaturados en composiciones de
15 revestimiento porque tales resinas pueden en gran parte proceder de productos agrícolas y también son fácilmente biodegradadas.

El secado oxidante al aire de composiciones que contienen resinas funcionalizados con ácidos grasos – tales como las resinas alquídicas – es debido a la auto-oxidación y reticulación del componente aceite/ácido graso insaturado de la resina con la evaporación simultánea del o de los disolventes vehículo. La absorción de oxígeno del aire provoca la formación y la descomposición de peróxidos, lo cual da lugar a la generación de radicales libres (Bieleman, J. et al. "Chapter 7: Catalytically Active Additives" en Additives for Coatings, J. Bieleman (ed.) Wiley-VCH (2000)). Los radicales libres inician la reticulación y la formación de polímeros de mayor peso molecular, dando finalmente lugar a una película o revestimiento solidificado "secado al aire".

25 El tiempo necesario para que tal composición seque depende de la concentración y del tipo de aceite insaturado usado para preparar la resina. La auto-oxidación y la reticulación del componente aceite/ácido graso insaturado puede transcurrir sin ayuda, pero en general se encuentra que el tiempo de secado es inaceptablemente largo para fines prácticos. Las reacciones se aceleran significativamente mediante la presencia de un catalizador de secado basado en metales, comúnmente denominado "agente secante". Mientras que un revestimiento alquídico puede tardar meses en secar en ausencia de un catalizador de secado, en presencia de tal catalizador el secado puede
30 conseguirse en unas pocas horas. El metal que forma parte del catalizador de secado cataliza la auto-oxidación formando un complejo tanto con el oxígeno atmosférico como con los dobles enlaces de los grupos ácido graso insaturado dentro de la composición.

Ejemplos de sales desecantes conocidas incluyen sales polivalentes que contienen cobalto, calcio, cobre, zinc, hierro, circonio, manganeso, bario, zinc, estroncio, litio y potasio como el catión; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos, tales como acetatos, etil hexanoatos, octanoatos y naftenatos, o acetoacetatos como el anión.

35 La actividad catalítica del metal durante la descomposición del (hidro)peróxido descansa en la transición repetida del ion metálico desde el estado de oxidación menor al mayor y de éste al menor, dando lugar a la reducción y la oxidación de los hidroperóxidos para catalizar y acelerar la oxidación del componente aceite insaturado de la composición. Por esta razón, los metales de transición han sido comúnmente más empleados en tales agentes secantes, ya que los metales de transición son capaces de conmutarse de un estado de valencia menor a uno mayor en una reacción redox con los peróxidos de los ácidos grasos presentes en la composición alquídica.

40 Hasta la fecha, los agentes secantes basados en cobalto han sido los más ampliamente usados debido a su buena eficacia a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a que las sales de cobalto serán más que probablemente restringidas en un futuro próximo debido a cuestiones reglamentarias, se desea ahora encontrar compuestos secantes alternativos que muestren al menos una eficacia de secado comparable a la de los agentes secantes de cobalto y que puedan reemplazar completamente a los agentes secantes basados en cobalto en revestimientos secados oxidativamente al aire.

45 Los agentes secantes basados en sales de metales diferentes de las de cobalto, y en particular en manganeso (Mn), son conocidos por, entre otros, los documentos: EP 1 382 648 A1 (Van Gorkum et al.); WO 2003/093384 (Oostveen et al.); E. Bouwman, R. van Gorkum, J. Coat. Technol. Res., 4, 491-503 (2007); y, R. van Gorkum et al., Journal of Catalysis 252 1 10-1 18 (2007). Sin embargo se considera que estos agentes secantes de la técnica anterior basados en Mn pueden no promover suficientemente el secado en una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica, especialmente en relación al tiempo libre de adherencia; y pueden dar revestimientos que padecen de un fuerte amarilleamiento de color oscuro.

55 Los complejos basados en manganeso dinuclear, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3L_2](PF_6)_2$ (o MnMeTACN) donde L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano han sido descritos como catalizadores para el secado oxidante de pinturas alquídicas

(Oyman et al., Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, Vo. 88, B4, 25 231-315, December 2005). Los documentos W02011/098583, W02011/098584 y W02011/098587 (todos de DSM IP Assets B.V.) sugirieron que los revestimientos alquídicos de Oyman no secaban con la eficiencia deseada y eran propensos a la formación de piel cuando se almacenan dentro de un bote. Por consiguiente, estas tres citas han propuesto modificaciones del catalizador MnMeTACN donde: el puente de oxígeno (μ -O) está opcionalmente reemplazado por residuos orgánicos; y/o uno o más metilos de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triacilciclononano está opcionalmente reemplazado por grupos alquilo de C_2 - C_{20} sustituidos o no sustituidos o por grupos arilo de C_6 - C_{20} sustituidos o no sustituidos; y/o donde el anión $(PF_6)_2$ está opcionalmente reemplazado por un anión carboxilato.

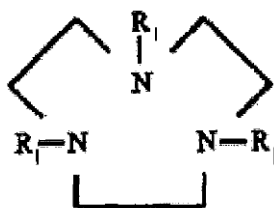
Se ha resuelto la estructural cristalina de varios complejos binucleares de manganeso, véase por ejemplo Wiegart et al. J.A.C.S. 110(22):7398-7411 (1988) y Romakh et al. Inorg. Chim. Acta 359(5):1619-1626 (2006).

A pesar de estos desarrollos, todavía existe una fuerte necesidad en la técnica de catalizadores alternativos o mejores no basados en cobalto, los cuales puedan proporcionar un menor amarilleamiento de las composiciones de revestimiento que los contienen, que concomitantemente proporcionen revestimientos de secado rápido que estén caracterizadas por propiedades beneficiosas de dureza y brillo. Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene una buena estabilidad de almacenamiento la necesidad de incorporar en las composiciones de revestimiento ingredientes adjuntos, tales como compuestos antipelado, en mayores cantidades que las comúnmente usadas.

Exposición de la invención

Según la presente invención se proporciona un agente secante para secar al aire una composición de resina auto-oxidable, comprendiendo dicho agente secante:

Un 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) que tiene la estructura general



En la cual R_1 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos;

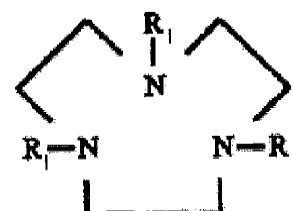
y una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se selecciona de PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_2COO^- en cuyo caso $n=2$, o el anión X es SO_4^{2-} en cuyo caso $n=1$, y donde R_2 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico;

Donde el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) está presente en una cantidad tal que la relación molar de Mn:L es al menos 1,25:1 y preferiblemente al menos 1,5:1. La relación molar Mn:L será en general como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 10:1, y más preferiblemente como máximo será 5:1, preferiblemente como máximo 4:1 y más preferiblemente como máximo 3:1.

La mezcla de la presente invención también puede llevar un compuesto binuclear de manganeso puenteado con tres grupos carboxilato que tiene dos ligandos 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L), y llevar además un exceso de compuesto de manganeso en cantidades apropiadas.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona una mezcla como agente secante, y un uso para la misma, para una composición de resina auto-oxidable secada al aire, siendo dicho agente secante obtenible:

proporcionando una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se selecciona de PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_2COO^- en cuyo caso $n=2$, o el anión X es SO_4^{2-} en cuyo caso $n=1$, y donde R_2 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico; y proporcionando un 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) donde dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) tiene la estructura general



en la cual R_1 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos; y

mezclando dicha sal de manganeso con dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano, donde el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) lleva una cantidad tal que la relación molar de Mn:L es al menos 1,25:1 y preferiblemente al menos 1,5:1. La relación molar Mn:L será en general como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 10:1, y más preferiblemente como máximo será 5:1, preferiblemente como máximo 4:1 y más preferiblemente como máximo 3:1.

Según un tercer aspecto de la presente invención se proporciona una composición de resina auto-oxidable secada al aire que comprende: a) un agente secante como se definió anteriormente; y, b) un polímero que comprende grupos alifáticos insaturados.

Además se proporciona una composición de revestimiento que comprende la composición de resina auto-oxidable como se definió anteriormente. Esa composición de resina auto-oxidable puede usarse en pinturas, lacas, tintas y barnices.

La invención también se relaciona con un método de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de: aplicar la composición de revestimiento sobre dicho sustrato; y, secar la composición de revestimiento en presencia de aire. Una vez aplicada la composición puede dejarse secar de manera natural a temperatura ambiente, pero el procedimiento de secado puede acelerarse calentando a una temperatura por encima de la temperatura ambiente.

Además, según la invención se proporciona un sustrato que lleva un revestimiento pigmentado o no pigmentado derivado de una composición de revestimiento de la invención.

Definiciones

Se entiende que funcionalidad es el número medio de grupos reactivos de un cierto tipo por molécula en la composición de resina.

Polímero y resina son en la presente memoria términos intercambiables.

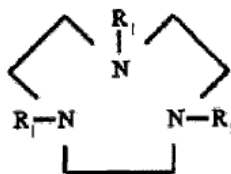
Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "resina oxidativamente reticulable" incluye cualquier tipo de polímero que comprenda grupos alifáticos insaturados, lo más típicamente residuos ácido graso insaturado. Estos grupos alifáticos insaturados o residuos ácido graso insaturado aseguran las propiedades de secado al aire pero no impiden que la resina comprenda residuos ácido graso saturado u otros grupos funcionales. En general, el residuo ácido graso insaturado es un ácido carboxílico con una cadena de átomos de carbono C_{12} a C_{30} .

Mediante ácidos grasos semisecantes y secantes se entiende que tienen la misma composición de ácidos grasos que los aceites de los que se derivan. La clasificación de los aceites está basada en el índice de yodo; para un aceite secante el índice de yodo es >140 ; para un aceite semisecante el índice de yodo está entre 125 y 140, y para un aceite no secante el índice de yodo es <125 ("Surface Coatings", de Swaraj Paul, John Wiley and Sons; p. 89).

Aunque la expresión "agente secante" se usa en la presente memoria para una sal metálica que actúa como un catalizador de la reacción de auto-oxidación que se inicia en el secado, se reconocerá que los términos "secante", "deseccador" o "deseccante" son usados en esta técnica como sinónimos de agente secante.

Descripción detallada de la invención

El agente secante 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) es un ligando polidentado que tiene la siguiente estructura general:



Por polidentado se entiende que el ligando contiene múltiples átomos donantes disponibles para coordinarse con el manganeso. En la presente memoria R_1 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos. Preferiblemente, R_1 es un C_1 - C_6 -alquilo, y más preferiblemente R_1 es metilo tal que específicamente L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (TMTACN).

Como se definió anteriormente, la sal de manganeso de la cual se deriva el agente secante tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se selecciona de PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_2COO^- en cuyo caso $n=2$, o el anión X es SO_4^{2-} en cuyo caso $n=1$, y donde R_2 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico. En una realización

preferida, el agente secante se deriva de un material de partida tipo carboxilato de manganeso, esto es, el anión es R_2COO^- . La preparación de sales de metales de transición de ácidos carboxílicos orgánicos se describe, entre otros documentos, en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.633.001 (Cells) y 4.824.611 (Cells), cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

- 5 Como se describió anteriormente, R_2 puede ser C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico. Preferiblemente, R_2 es un grupo C_1 - C_{20} -alquilo, donde el grupo alquilo es de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

La cadena alifática, que incluye el o los grupos ramificados, de los ácidos de los carboxilatos de manganeso puede contener, o estar sustituida por, uno o más átomos o grupos los cuales son inertes en las condiciones a las que los carboxilatos están sometidos durante el procesado y el uso. Sin embargo, se prefiere que la cadena alifática, incluyendo cualquier grupo o grupos ramificados, esté sólo constituida de átomos de carbono e hidrógeno. Además, la cadena alifática, incluyendo cualquier grupo o grupos ramificados, es preferiblemente saturada.

Lo más preferiblemente, R_2 es un grupo alifático saturado de C_4 - C_{12} de cadena ramificada o lineal. Ejemplos específicos de tales aniones carboxilato incluyen: 4-metilpentanoato; 5-metilhexanoato; 2-etilhexanoato; 3-etilhexanoato; 3,5-dimetilhexanoato; 4,5-dimetilhexanoato; 3,4-dimetilhexanoato; 3,5,5-trimetilhexanoato; 4-metilheptanoato; 5-metilheptanoato; 6-metilheptanoato; 4,6-dimetilheptanoato; 7-metiloctanoato; 8-metilnonanoato; y 9-metildecanoato.

El agente secante puede ser preparado mezclando conjuntamente la sal de manganeso y el ligando (L), dispersándose uno o ambos componentes en un medio líquido apropiado. El ligando (L) puede, por ejemplo, dispersarse en un disolvente orgánico o una de sus mezclas tal como una disolución al 10% de triazaciclono de trimetilo en metoxi-propanol (25%) y Shellsol D40 (65%). El ligando puede, por ej., comprarse en Sigma-Aldrich. El ligando puede usarse como tal.

También se prevé que el agente secante puede ser formado *in situ* dentro de la composición de resina auto-oxidable: puede proporcionarse una composición de resina en la cual se ha premezclado la sal de manganeso; el ligando (L) se mezcla entonces en la composición de resina en una cantidad tal que la relación molar de Mn:L es al menos 1,25:1, por ejemplo 1,5:1.

Además, se prevé que el agente secante se prepare mezclando en una composición de revestimiento un complejo binuclear manganeso-L puenteado con tres grupos carboxilo y una cantidad adicional de compuesto de manganeso.

Estos procedimientos de mezclado implican sólo mezclado físico. Este procedimiento físico puede de este modo distinguirse de las condiciones de reacción químicas empleadas en K. Wieghardt et al. J. Am. Chem. Soc. 110, 7398-7411 (1998) las cuales implican necesariamente el uso de ácido perclórico y de hiperclorato de sodio como reaccionantes. Igualmente, no es necesaria una reacción con peróxido de hidrógeno como se describe en el documento WO2011/106906. La presente invención proporciona de este modo una preparación más simple y más económica del agente secante. El agente secante puede fabricarse desde luego mediante métodos más elaborados, que por ejemplo incluyen reacciones químicas.

Composición de resina secada auto-oxidable

En general, la resina secada oxidativamente puede ser seleccionada de resinas alquídicas, polímeros vinílicos, resinas de poliuretanos, resinas hiperramificadas y mezclas de las mismas. Sin embargo, se considera que los agentes secantes de la presente invención tienen una utilidad particular para las resinas alquídicas.

El peso molecular promedio en número (Mn) de la resina secada oxidativamente estará en general por encima de 150, más usualmente mayor que 1.000 y lo más típicamente mayor que 5.000. Por razones de viscosidad, el peso molecular promedio en número (Mn) debe en general estar por debajo de 120.000, y más usualmente por debajo de 80.000.

La cantidad de restos ácido graso insaturado en la resina secada oxidativamente dependerá del tipo de polímero. Sin embargo, preferiblemente la resina comprenderá ~ 20% en peso, más preferiblemente ~ 50% en peso, y lo más preferiblemente ~ 75% en peso de restos ácido graso insaturado basada en el contenido total de sólidos de la resina.

Los ácidos grasos insaturados secantes adecuados, los ácidos grasos semisecantes adecuados o las mezclas adecuadas de los mismos, útiles en la presente memoria para proporcionar los grupos ácido graso en la resina incluyen ácido carboxílicos de C_2 - C_{24} etilénicamente insaturados, conjugados o no conjugados, tales como los ácidos miristoleico, palmítolico, araquidónico, erúxico, gadoleico, clupanadónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico, nísínico y eleosteárico o mezclas de los mismos, típicamente usados en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

Los ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos ácido graso en la resina también incluyen ácidos grasos derivados de aceite de soja, aceite de soja conjugado, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de girasol conjugado, aceite de caléndula, aceite de madera, aceite de

sebo, aceite de ricino (deshidratado), aceite de cárcamo, aceite de atún, aceite de coco y aceite de coco deshidratado, y sus combinaciones. Aunque el mecanismo principal de reticulación de la composición de la presente invención es por auto-oxidación, otros mecanismos de reticulación pueden complementar éste para dar un curado dual (o múltiple). Tales mecanismos secundarios de curado pueden proceder de incorporar al polímero funcionalizado ácidos grasos insaturados con grupos funcionales adicionales – tales como grupos vinilo y carbonilo – que pueden proporcionar una reticulación adicional, dando lugar incluso a un procedimiento de secado de la composición de revestimiento más rápido. Un experto en la técnica sería consciente de varios grupos reticulantes secundarios adecuados que desde luego pueden estar bloqueados o sin bloquear.

Tales grupos funcionales pueden ser introducidos en la resina auto-oxidable usando dos métodos generales: i) utilizando en el procedimiento de polimerización usado para formar la resina auto-oxidable monómeros que portan el grupo funcional; o ii) utilizando monómeros que portan grupos reactivos seleccionados, monómeros que subsecuentemente se hacen reaccionar con un compuesto que porta el grupo funcional y también un grupo reactivo del tipo que reaccionará con los grupos reactivos seleccionados del monómero para proporcionar la unión del grupo funcional en la resina auto-oxidable vía enlaces covalentes.

Sin embargo, la presencia de tales grupos debe seleccionarse tal que la parte más significativa de cualquier reacción de reticulación sólo ocurre después de la aplicación de la resina a un sustrato. Esto evitará un crecimiento “dentro del envase” del peso molecular de las resinas, lo cual puede ser problemático cuando la viscosidad de la composición de resina se torna demasiado alta para su aplicación o demasiado alta para conseguir una uniformidad efectiva de la composición tras su aplicación a un sustrato o en las etapas iniciales del secado.

El curado auto-oxidante de la composición preferiblemente ocurre a temperatura ambiente, siendo dicha temperatura en la presente memoria de 0 a 40°C, preferiblemente de 5 a 30°C y lo más preferiblemente de 10 a 25°C.

Se prevé que la resina secada oxidativamente puede ser usada en combinación con otras resinas, por ejemplo resinas acrílicas o poliuretanos. Cualquiera de tales sistemas ligantes mixtos debe preferiblemente comprender al menos 60 % en peso de resina secada oxidativamente, basada en la resina total.

Polímeros vinílicos

Por polímero vinílico en la presente memoria se entiende un polímero derivado de monómeros etilénicamente insaturados. Los (poli)acrilatos, también conocidos como acrílicos, son polímeros derivados de monómeros los cuales comprenden ésteres de alquilo del ácido (met)acrílico. El polímero vinílico auto-oxidable se prepara preferiblemente por polimerización con radicales libres de monómeros vinílicos usando un iniciador adecuado.

Ejemplos de monómeros vinílicos incluyen: 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metil estireno, divinil-benceno, (met)acrilonitrilo, haluros vinílicos, haluros de vinilideno, éteres de vinilo, ésteres de vinilo, compuestos heterocíclicos de vinilo, ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos mono-olefínicamente insaturados, y, en particular, ésteres de alquilo de C₁ a C₂₀ de ácido (met)acrílico. De éstos, los monómeros particularmente preferidos incluyen (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etil-hexilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

Los monómeros que son útiles para injertar el ácido graso en el polímero vinílico para dar restos ácido graso incluyen (met)acrilatos de hidroxilalquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y monómeros vinílicos epoxi funcionales como (met)acrilato de glicidilo (GMA) o 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-acrilato. Tal incorporación de grupos ácido graso insaturado en polímeros vinílicos también se describe, entre otros, en: Patente de EE.UU. No. 7.235.603; Patente de EE.UU. No. 6.599.972; Patente de EE.UU. No. 6.624.223; Patente de EE.UU. No. 3.988.273; y documento WO2007/042684.

Los monómeros vinílicos pueden opcionalmente contener grupos funcionales que pueden contribuir a la reticulación del o de los polímero(s) vinílicos en el revestimiento. Ejemplos de tales grupos incluyen maleico, epoxi, fumárico, acetoacetoxi, 13-dicetona, ácidos grasos insaturados, acrililoilo, metacrililoilo, estirínicos, grupos (met)alilo, grupos mercapto, grupos ceto o aldehído (tales como metil vinil cetona, diacetona-acrilamida y (met)acroleína).

Preferiblemente, el índice de acidez del polímero vinílico es de 0 a 60 mg KOH/g polímero, más preferiblemente de 10 a 45 mg KOH/g y lo más preferiblemente de 15 a 35 mg KOH/g polímero.

Resinas hiperramificadas

El documento WO 2007/147559, incorporado en la presente memoria por referencia, describe poliamidas hiperramificadas solubles en agua funcionalizadas con ácidos grasos insaturados, adecuadas para usar en la presente invención. La resina de poliamida hiperramificada tiene preferiblemente un contenido de grupos amida (NH-C=O o N-C=O) de < 500 mmoles/100 g de resina sólida que contiene grupos amida, más preferiblemente < 400 mmoles/100 g y lo más preferiblemente < 300 mmoles/100 g de resina sólida que contiene grupos amida.

Las resinas de poliésteramidas hiperramificadas, las cuales también pueden encontrar utilidad en la presente invención, son polímeros que tienen una estructura ramificada con una alta funcionalidad obtenida mediante la policondensación de, por ejemplo, un anhídrido con una alcanol-amina. Tales resinas y sus métodos de producción

se describen en el documento WO 99/16810, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia. Ampliamente, la poliésteramida se prepara a partir de tres componentes, al menos un anhídrido, al menos una alcohol-amina y al menos un ácido graso insaturado para impartir la propiedad de poder secarse con aire. La alcohol-amina puede ser una monoalcohol-amina, una dialcohol-amina, una trialcohol-amina o una de sus mezclas: para formar estructuras muy ramificadas deben usarse di- y trialcohol-aminas, a cuyo respecto la diisopropanolamina (DIPA) puede mencionarse como un ejemplo preferido.

Otros polímeros hiperramificados se describen en: la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 20090191412 (Van Benthem et al.); la Patente de EE.UU. No. 5.731.095; el documento EP 1440107 A1; Tomalia et al. *Angewandte Chemie International* (Edición en Inglés) 1990, Vol. 29, pp.138-175; y *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Volume Index 1990, pp. 46-92.

Resinas de poliuretanos

Los polímeros tipo poliuretanos contienen en general grupos uretano (-NHCOO-) o grupos urea (CO(NH)₂) en su cadena principal. Típicamente se forman por reacción de un poliisocianato con un poliol y poliaminas. Las dispersiones acuosas de poliuretanos auto-oxidables son obtenibles haciendo reaccionar aceites secantes y/o semisecantes con compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular para dar compuestos que en promedio contienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un residuo de un ácido graso que al menos tiene un doble enlace C=C; a continuación, estos compuestos se hacen reaccionar conjuntamente con polioles, con compuestos que al menos tienen dos grupos reactivos con los grupos isocianato y al menos un grupo ácido o al menos un grupo el cual, después de neutralizar, forma un grupo catiónico, como, por ejemplo, un grupo amonio, con isocianatos polifuncionales. Si se desea, el prepolímero se hace reaccionar a continuación con un compuesto el cual tiene un grupo reactivo con los grupos isocianato, seguido por neutralización del producto formado con aminas terciarias o ácidos mono-funcionales y transfiriendo el producto utilizado a la fase acuosa, y subsecuentemente, si se desea, haciendo reaccionar cualquier exceso de grupos isocianato todavía presentes añadiendo agentes de extensión de la cadena, los cuales tienen al menos dos grupos amino primarios o secundarios o grupos hidrazina por molécula.

Isocianatos adecuados usados como componentes esenciales de la resina de poliuretano auto-oxidable son, por ejemplo, diisocianatos, tales como 1,6-hexano diisocianato, isoforona diisocianato, tolueno diisocianato, difenil diisocianato, y dicitlo-hexilmetano diisocianato. También pueden usarse trisocianatos.

Resinas alquídicas

Por resina alquídica en la presente memoria se entiende una resina preparada mediante la reacción de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un aceite o ácido graso insaturado para dar un éster que contiene un resto ácido graso insaturado. La insaturación en el éster-poliol imparte una reticulabilidad latente tras la auto-oxidación para que cuando una composición de revestimiento de la misma se seque al aire, junto con una sal desecante, el material de revestimiento experimente reticulación (por auto-oxidación) y de este modo mejore sus propiedades, por ejemplo su resistencia química, dureza y/o durabilidad.

La expresión resina alquídica también se entiende que incluye tales resinas alquídicas modificadas para aplicaciones específicas, tales como resinas alquídicas basadas en silicio, resinas alquídicas tixotrópicas y, lo más importante, resinas alquídicas modificadas con grupos uretano. Como tal, la resina alquídica puede estar basada en una resina poliéster pura (que no tiene grupos uretano y/o amida), resina de poliésteramida, resina de poliéster uretanizada, resina de poliésteramida uretanizada y mezclas de las mismas.

Ejemplos de compuestos adecuados tipo polioles divalentes son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, y 2-metil-2-ciclohexil-1,3-propanodiol. Ejemplos de trioles adecuados son glicerol, trimetilol-etano, y trimetilol-propano. Polioles adecuados que tienen más que 3 grupos hidroxilo son pentaeritritol, sorbitol, y productos de eterificación de los compuestos en cuestión, tales como ditrimetilol-propano y di-, tri-, y tetrapentaeritritol. Opcionalmente, se hace uso de compuestos que tengan 3-12 átomos de carbono, por ej., glicerol, pentaeritritol y/o dipentaeritritol.

Alternativa o adicionalmente, pueden usarse ácido policarboxílicos como componentes esenciales de productos de condensación poliinsaturados secados oxidativamente. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-terc-butil isoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetil-adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos grasos dimerizados, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometileno-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetra-carboxílico, ácido endoisopropilideno-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, y ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico. Si se desea, los ácidos carboxílicos en cuestión pueden ser usados como anhídridos o en forma de un éster, por ej., un éster de un alcohol que tenga 1-4 átomos de carbono.

Al menos una parte de la resina alquídica es reticulable oxidativamente como resultado de la incorporación de compuestos alifáticos insaturados. Como se describió anteriormente, los ácidos grasos que contienen dobles enlaces conjugados, tales como un ácido graso deshidratado de aceite de ricino, un ácido graso de aceite de

madera y/o un ácido graso de aceite de caléndula, pueden ser específicamente mencionados. Los ácidos grasos derivados de aceite de soja son especialmente adecuados. Los grupos insaturados en el producto de condensación poliinsaturado oxidativamente secado pueden ser introducidos mediante los ácidos grasos, pero, alternativa o adicionalmente, pueden ser introducidos por uno o más de los polioles, ácidos carboxílicos o anhídridos u otros componentes esenciales usados, tales como monoalcoholes grasos. El producto de condensación poliinsaturado oxidativamente secado puede por ejemplo tener grupos colgantes en una cantidad de más que 20%, por ej., más que 50%, o más que 65% en peso del producto de condensación.

Un ejemplo específico de una resina alquídica adecuada es el producto de condensación de aceite de soja, anhídrido ftálico, y pentaeritritol.

Opcionalmente, el producto de condensación poliinsaturado oxidativamente secado puede comprender otros componentes esenciales, los cuales pueden por ejemplo derivarse de ácidos monocarboxílicos tales como ácido pivalico, ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 4-terc-butil-benzoico, ácido ciclopentano-carboxílico, ácido nafténico, ácido ciclohexano-carboxílico, ácido 2,4-dimetil-benzoico, ácido 2-metil-benzoico, ácido benzoico, ácido 2,2-dimetilol-propiónico, ácido tetrahidrobenzoico, y ácido abiético hidrogenado o no hidrogenado o su isómero. Si así se desea, los ácidos monocarboxílicos en cuestión pueden ser usados completamente o en parte como triglicérido, por ej., como aceite vegetal, en la preparación de la resina alquídica. Si así se desea, pueden emplearse mezclas de dos o más de tales ácidos monocarboxílicos o triglicéridos.

Opcionalmente, como componentes esenciales para el producto de condensación poliinsaturado oxidativamente secado también pueden usarse isocianatos. Isocianatos adecuados incluyen diisocianatos, tales como 1,6-hexano diisocianato, isoforona diisocianato, tolueno diisocianato, difenil diisocianato, y dicitclo-hexilmetano diisocianato, y triisocianatos.

Las resinas alquídicas pueden obtenerse por esterificación directa de los componentes constituyentes, con la opción de que una porción de estos componentes hayan sido convertidos ya en éster dioles o poliéster dioles. Alternativamente, los ácidos grasos insaturados pueden añadirse en forma de un aceite secante, tales como aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de atún, aceite de ricino deshidratado, aceite de coco, y aceite de coco deshidratado. La transesterificación con los polioles y, opcionalmente, otros componentes esenciales dará entonces la resina alquídica final. Esta transesterificación en general ocurre a una temperatura de 115 a 250°C, opcionalmente con disolventes tales como tolueno y/o xileno también presentes. En general, la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de transesterificación. Ejemplos de catalizadores de transesterificación adecuados incluyen ácidos, tales como ácido p-toluensulfónico, un compuesto básico tal como una amina, o compuestos tales como óxido de calcio, óxido de zinc, ortotitanato de tetraisopropilo, óxido de dibutil estaño, y cloruro de trifenil bencil fosfonio.

En "Alkyd Resin Technology" de T.C. Patton, Publisher John Wiley & Sons Inc. (1962) se describen procedimientos generales para la preparación de poliésteres alquídicos, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia.

Las resinas alquídicas se caracterizan con frecuencia por su longitud de aceite. La longitud del aceite se define como el porcentaje en peso de componentes esenciales tipo ácido graso (calculado como sus triglicéridos) en la resina alquídica. Longitudes de aceite grandes (55% o mayores) dan lugar a un mejor secado oxidante, buena adhesión al sustrato, excelentes propiedades de flujo, buena solubilidad en disolventes alifáticos, y baja viscosidad, incluso con un bajo contenido de disolvente. Sin embargo, estas resinas alquídicas muestran fuerte amarilleamiento. Las resinas alquídicas de longitud media de aceite (40-55%) también tienen buena solubilidad pero muestran una mayor viscosidad. Las películas de pintura hechas de resinas alquídicas de longitud media de aceite tienen mejores propiedades mecánicas tales como la dureza y la durabilidad. Las resinas alquídicas de longitud corta de aceite (menos que 40%) requieren medidas adicionales, tales como el uso de desecantes o resinas amino adicionales, para obtener tiempos de secado aceptables. El catalizador según la presente invención puede usarse con resinas alquídicas de cualquier longitud de aceite.

Preferiblemente, las resinas alquídicas descritas en la presente memoria tienen un índice de acidez del polímero final de 1 a 20 mg KOH/g resina, haciéndolas de este modo adecuadas para la preparación del agente secante tipo complejo de Mn *in situ* con la resina alquídica.

La composición de revestimiento auto-oxidable de la invención puede comprender un medio líquido, que es un disolvente de baja viscosidad tal como agua, (co)disolventes orgánicos y mezclas de los mismos. La composición de la presente invención puede ser formulada como una composición de revestimiento basada en disolventes. En esta realización, pueden usarse diluyentes reactivos para reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) por debajo de 300 g/L, una composición denominada de alto contenido de sólidos (contenido de sólidos mayor que aproximadamente 60%). Sin embargo, también es adecuada para composiciones de revestimiento convencionales con un mayor contenido de disolventes. En este contexto, el VOC se determina según la norma de EE.UU. ASTM 02369 (1 h, 110°C). Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes aromáticos tales como tolueno o xileno, así como disolventes alifáticos tales como etilidiglicol, acetato de etilglicol, butilglicol, acetato de butilglicol, butilidiglicol, acetato de butilidiglicol, y acetato de metoxipropilenglicol. Disolventes comercialmente disponibles son

por ejemplo Shellsol® D40, un disolvente tipo hidrocarburo alifático disponible en Shell, Dowanol® CRI PMA de Dow, y Solvesso®-150, disponible en ExxonMobil.

5 Alternativamente, las composiciones según la invención pueden estar basadas en agua, pueden usarse en una composición basada en agua secada oxidativamente, que opcionalmente comprende co-disolventes o humectantes, tales como glicoles. Particularmente útiles para las composiciones basadas en agua son diluyentes reactivos con grupos estabilizantes iónicos o no iónicos. Estos grupos pueden, por ejemplo, obtenerse usando dioles o diésteres que contienen grupos laterales carboxilo, sulfosuccinato o polietilenglicol.

10 Como se sabe en la técnica, pueden utilizarse tensioactivos para ayudar a la dispersión de la resina (alquídica) auto-oxidable en agua. Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos convencionales aniónicos, catiónicos y/o no iónicos.

15 El medio líquido también puede comprender diluyentes reactivos, es decir disolventes que comprenden funcionalidades que son capaces de reaccionar en el procedimiento de secado con el polímero que comprende el resto ácido graso insaturado. Así, el diluyente reactivo no se hace correacionar directamente con el polímero, pero participa en el procedimiento de secado. Ejemplos de tales diluyentes reactivos son los monómeros vinílicos descritos anteriormente en la presente memoria.

En una realización preferida de la invención, la composición de la presente invención se usa en composiciones de revestimiento basadas en disolventes, y en particular aquellas que tienen colores oscuros, como el tipo de pinturas Hammerite®.

20 La composición según la invención puede usarse como un barniz transparente o puede contener pigmentos. Los pigmentos pueden normalmente incluir pigmentos opacificantes, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de zinc con plomo, o pigmentos tintados, tales como negro de humo, óxidos amarillos, óxidos marrones, óxidos color tostado, tierra de siena u ocre oscuro natural o quemado, óxido de cromo verde, verde de ftalocianina, azul de ftalonitrilo, azul ultramarino, pigmentos de cadmio o cromo. También pueden usarse cargas, tales como arcilla, sílica, talco, o mica.

25 La composición de revestimiento puede además contener uno o más aditivos tales como agentes secantes secundarios, estabilizantes UV, co-disolventes, dispersantes, tensioactivos, inhibidores, cargas, agentes anti-estáticos, agentes retardadores de la llama, lubricantes, agentes antiespumantes, agentes extensores, plastificantes, agentes anticongelantes, ceras, espesantes, o agentes tixotrópicos.

30 Además, la composición de revestimiento según la invención puede opcionalmente comprender varios agentes antioxidantes y antipelado tales como metil etil cetoxima, acetoxima, butiraldoxima, dialquihidroxilamina, ciclohexanonoxima o sus mezclas. Cuando están presentes, la concentración de compuesto antioxidante o antipelado aplicada está preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 2% en peso, en peso de la composición.

35 La cantidad total de agente secante de manganeso primario responsable de la actividad catalítica en la composición de revestimiento no debe típicamente exceder de 10% en peso, basada en el peso total de la resina, en peso de la composición, y preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, basada en el peso total de la resina. La cantidad de agente secante de manganeso primario se calcula sobre el manganeso más el ligando multidentado.

40 El agente secante de manganeso primario puede ser usado conjuntamente con uno o más agentes secantes auxiliares y/o agentes secantes de coordinación con el fin de aumentar la actividad del agente secante primario y/o las características finales del revestimiento secado, tales como la dureza y el brillo. Los agentes secantes auxiliares interaccionan con el agente secante primario. Los agentes secantes de coordinación forman complejos de coordinación con los grupos hidroxilo dentro de la composición alquídica y de este modo ayudan a estabilizar la red de polímero de la composición alquídica. La cantidad total de los agentes secantes auxiliar y de coordinación en la composición de revestimiento no debe típicamente exceder de 10% en peso, basada en el peso total de la resina, en peso de la composición, y preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, basada en el peso total de la resina.

45 Tales agentes secantes auxiliares y/o de coordinación son típicamente sales polivalentes que contienen: bario, circonio, calcio, bismuto, cobre, zinc, hierro, potasio, estroncio, sodio, neodimio o litio como el catión; y, haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetatos como el anión. A este respecto, pueden mencionarse en particular los jabones metálicos, que son solubles en el ligante de la composición de revestimiento; ejemplos de tales jabones, los cuales pueden ser usados individualmente o en combinación, incluyen octoato de estroncio, octoato de cobre, octoato de circonio, octoato de zinc y octoato de calcio.

50 Además de estos agentes secantes, la composición de revestimiento puede opcionalmente comprender agentes complejantes que aceleran el secado, por ejemplo, 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina. Los agentes complejantes pueden añadirse en una cantidad de 0 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, basado en el peso total de la resina.

Otros ingredientes que pueden estar presentes en la composición de revestimiento dependen de la aplicación prevista de la composición. Ejemplos son agentes antisedimentación, agentes anti-flacidez, agentes desaireantes y similares. La suma de las cantidades de los diversos aditivos no excederá usualmente de 5% en peso, basada en el peso total de la composición de revestimiento. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden estar pigmentadas o no y pueden encontrar utilidad como adhesivos, agentes de imprimación, capas de acabado de imprimación, como revestimientos de alto brillo o mate, como revestimientos resistentes a las manchas, aceites de madera, pinturas de paredes o pinturas de suelos. No se pretende que en este contexto el término "pintura" esté limitado, e incorpora barnices, esmaltes y lacas para uso arquitectónico o industrial, en interiores o en exteriores.

Sustratos adecuados que pueden ser revestidos con la composición de revestimiento auto-oxidable de la invención incluyen madera, sustratos basados en madera (por ej. MDF, cartón madera), metal, piedra, plásticos y películas de plásticos, fibras naturales y sintéticas, vidrio, cerámicas, yeso, asfalto, hormigón, cuero, papel, espuma, mampostería y/o tableros. La aplicación a tales sustratos puede ser efectuada por cualquier método convencional, incluyendo cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización, revestimiento por rodillo, revestimiento por almohadilla, impresión flexográfica, impresión de huecograbado e impresión por chorro de tinta. Para pulverizar puede requerirse una dilución adicional de la composición con un disolvente adecuado (por ejemplo acetona).

La presente invención se ilustrará ahora – pero de ninguna manera se limitará - por referencia a los siguientes ejemplos.

Experimental

Los tiempos de secado se evaluaron por uno de dos métodos

Tiempos libre de polvo y libre de pegajosidad

Para ensayar las etapas de secado libre de polvo y libre de pegajosidad de las composiciones de revestimiento preparadas en los Ejemplos que se describen más adelante, la composición se aplicó a una placa de vidrio con un espesor de película húmeda de 80 μm . Los ensayos del tiempo de secado se realizaron a intervalos de tiempo regulares a una humedad relativa (RH) de 50% (± 5), temperatura de 23°C (± 2) y un caudal de aire $\leq 0,1$ m/s. Tiempo libre de polvo: el tiempo libre de polvo se determinó dejando caer un trozo de lana de algodón (aproximadamente 1 cm^3 , es decir 0,1 g) sobre la película de secado desde una distancia de 25 cm. Si el trozo de lana de algodón pudo eliminarse inmediatamente del sustrato soplando una persona sin dejar nada de lana o ninguna marca en o sobre la película, se consideró que la película estaba libre de polvo. Tiempo libre de pegajosidad: el tiempo libre de pegajosidad se determinó colocando un trozo de lana de algodón (aproximadamente 1 cm^3 , 0,1 g) sobre la película de secado y colocando una placa de metal (con un diámetro de 2 cm) y luego un peso de 1 kg sobre el trozo de lana de algodón (durante 10 segundos). Si la pieza de lana de algodón pudo separarse del sustrato a mano sin dejar nada de lana o ninguna marca en o sobre la película, se consideró que la película estaba libre de pegajosidad.

Tiempos de secado BK

Los tiempos de secado se determinaron mediante secado BK con un registrador BK o un registrador Braive (espesor de película húmeda, 90 μm ; ASTM 05895-96). Después de la aplicación de la película sobre una tira de vidrio (registrador B.K.: 69 x 2,5 cm; registrador Braive: 30,5 x 2,5 cm) se coloca una aguja roma vertical, presionada por una carga de 5 g, en una película recién aplicada y a continuación se arrastra a través de la pintura de secado en dirección paralela a los ejes de la tira.

Las tres etapas del secado BK en el experimento fueron como sigue: a) la pintura (húmeda) fluye conjuntamente (uniformemente); b) la pintura ha comenzado a polimerizar pero es visible o trazable una línea (traza base) dejada por la aguja; y, e) el secado ha transcurrido suficientemente tal que la película de pintura no es desplazada por la aguja (el denominado "tiempo de secado superficial"). En la Tabla 6 y las siguientes se da el tiempo de secado de las etapas a, b y c, a 10 ó a 23°C.

La dureza König de las películas se evaluó usando el ensayo de amortiguación del péndulo según DIN53157. Se revistió un panel de vidrio con una película húmeda de 60 μm , se mantuvo a 23°C y 50% RH y se monitorizó el desarrollo de la dureza con el tiempo con un péndulo König. Se midió el tiempo (s) para que la oscilación se redujera desde una desviación inicial de 6° a una desviación de 3°.

Para medir el brillo de la formulación de revestimiento y del revestimiento formado en los Ejemplos se usó un medidor de brillo Novo-Gloss a 60 grados (60°) (disponible en Rhopoint Instrumentation). Con respecto a la medida, se usó un método de ensayo interno basado en la norma ASTM D2457.

Cuando se usa en la presente memoria: "Mekoxime" is metil etil cetoxima (disponible en Rockwood); TMTACN se usa como tal, el líquido contiene aproximadamente 95% de TMTACN; Sr-Drier es un agente secante basado en estroncio (18%, comercialmente disponible en Rockwood); y, Mn-Drier es un agente secante basado en octoato de manganeso (10%, comercialmente disponible en Rockwood).

Ejemplo 1

En primer lugar se preparó una formulación base según los ingredientes y proporciones (partes en peso) mostrados a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Formulación A	
Partes en peso	Ingrediente
630,0	Resina alquídica de aceite largo (longitud de aceite 65%)
542,9	Resina fenólica (Setal 538)
13,0	Bentonita
30,0	Aceite de ricino
192,0	Talco
1074,8	Óxido de hierro micáceo (Portafer AP 75)
13,5	Pasta de aluminio (Stapa 88)
391,3	Disolvente alifático (Shellsol D40)
37,8	Disolvente aromático (Shellsol A100)

5

Se mezclaron Mekoxime y los agentes secantes comerciales basados en Mn y Sr con esta formulación base. A continuación se añadió a la misma el TMTACN líquido con agitación para formar las composiciones de revestimiento que se definen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Formulación de revestimiento	Formulación A (partes en peso)	Mekoxime (partes en peso)	Sr-Drier (partes en peso)	Mn-Drier (partes en peso)	TMTACN (partes en peso)	Mn:TMTACN (Relación molar)
*1	97,72	0,4	1	0,66	0,22	1:1
2	97,56	0,4	1	0,825	0,22	1,25:1
3	97,39	0,4	1	0,99	0,22	1,5:1
4	97,06	0,4	1	1,32	0,22	2:1

10 * Ejemplo comparativo

La dureza y la eficacia en el secado de estos revestimientos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Formulación de revestimiento	Tiempo de secado libre de polvo (minutos)	Tiempo de secado libre de pegajosidad (minutos)	Dureza König (s)		
			1 Día	7 Días	28 Días
1	130	315	11	26	37
2	110	290	11	28	40
3	110	165	13	30	44
4	150	340	13	33	50

Ejemplo 2

Se preparó otra Formulación B base según los ingredientes y proporciones mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4

Formulación B	
Partes en peso	Ingrediente
624,0	Resina alquídica de aceite largo (longitud de aceite 67%)
60,0	Agente dispersante
243,0	Aluminosilicato de sodio y potasio
297,0	Disolvente alifático (Shellsol D40)
990,0	TiO ₂
205,5	Resina alquídica uretano

- 5 Se mezclaron Mekoxime y los agentes secantes comerciales basados en Mn y Sr con esta formulación base. A continuación se añadió a la misma el TMTACN líquido con agitación para formar las composiciones de revestimiento que se definen a continuación en la Tabla 5 (cantidades en partes en peso; relación Mn:TMTACN como relación molar).

Tabla 5

Formulación de revestimiento	de	Formulación B	Mekoxime	Sr-Drier	Mn-Drier	TMTACN	Mn:TMTACN
*5		96,72	0,4	2	0,66	0,22	1:1
6		96,39	0,4	2	0,99	0,22	1,5:1
7		96,06	0,4	2	1,32	0,22	2:1

- 10 * Ejemplo comparativo

La dureza y la eficacia en el secado de estos revestimientos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Formulación de revestimiento	de	Brillo > 60° (1 día)	Tiempo de secado libre de polvo (minutos)	Tiempo de secado libre de pegajosidad (minutos)	Dureza König (s)		
					1 Día	7 Días	28 Días
5		41,9	50	230	16	31	48
6		78,9	90	400	15	32	49
7		80,8	130	795	15	32	51

Ejemplo 3

- 15 Se preparó otra Formulación base C según los ingredientes y proporciones mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7

Formulación C		
Ingrediente		
Partes en peso	Nombre	Descripción
57,3	Setal 270 SM-70	Resina alquídica de aceite largo basada en aceite de soja
2	Nuodex Ca 5	Carboxilato de Ca en disolvente orgánico (5% en peso de Ca)
2	Nuodex Zr 18	Carboxilato de Zr en disolvente orgánico (18% en peso de Zr)
0,5	Exkin 2	Metil etil cetoximina
3,8	Shellsol D40	Nafta pesada de petróleo hidrotratada
0,09	Borchigen 911	Mezcla de tensioactivos anfóteros
0,2	Bentone SD-1	Derivado orgánico de una arcilla tipo bentonita
23,7	Tioxide tr 92	Dióxido de titanio, rutilo

5 Con esta formulación base se mezclaron el disolvente (nafta pesada de petróleo hidrotratada), la disolución madre de agente secante comercial basado en Mn en el mismo disolvente y la disolución madre de TMTACN líquido en el mismo disolvente, para formar las composiciones de revestimiento que se definen a continuación en la Tabla 8 (cantidades en partes en peso; relación Mn:TMTACN como relación molar).

Tabla 8

Formulación de revestimiento	Formulación C	Disolvente	Mn-Drier	TMTACN	Mn:TMTACN
8	89,5	10,4	0,05	0,0078	2:1
*9	89,5	10,4	0,05	0,016	1:1
10	89,5	10,5	0,025	0,004	2:1
*11	89,5	10,5	0,015	0,005	1:1

* Ejemplo comparativo

La dureza y la eficacia en el secado de estos revestimientos se muestran en la Tabla 9.

10 Tabla 9

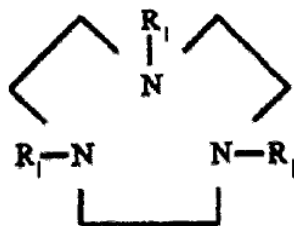
Formulación de revestimiento	Secado BK 10°C (horas)	Secado BK 23°C (horas)	Dureza König (s)		
			1 Día	7 Días	14 Días
8	8,5	5,5	12	17	15
9	8,5	5	9	12	13
10	14,5	9,75	12	18	17
11	12,5	8,25	10	15	16

REIVINDICACIONES

1. Un agente secante para composiciones de resinas auto-oxidables secadas al aire, siendo dicho agente secante obtenible:

5 Proporcionando una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se selecciona de PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_2COO^- en cuyo caso $n=2$, o el anión X es SO_4^{2-} en cuyo caso $n=1$, y donde $R_2 = C_1-C_{20}$ -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6-C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico; y

Proporcionando un 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) donde dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) tiene la estructura general



10 En la cual R_1 es un C_1-C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un C_6-C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos; y,

Mezclando dicha sal de manganeso con dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano;

15 Donde el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclonoanano (L) se proporciona en una cantidad tal que la relación molar de Mn:L es al menos 1,25:1 y preferiblemente al menos 1,5:1.

2. El agente secante según la reivindicación 1, donde R_1 es un C_1-C_{20} -alquilo, preferiblemente metilo.

3. El agente secante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde $n=2$ y el anión X es R_2COO^- .

4. El agente secante según la reivindicación 3, donde R_2 es un grupo C_1-C_{20} , preferiblemente C_4-C_{12} -alquilo, donde el grupo alquilo es de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

20 5. El agente secante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la relación molar de Mn:L es menor que 20:1, preferiblemente menor que 10:1.

6. Una composición de resina auto-oxidable que se seca al aire, que comprende:

a) un agente secante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y,

b) un polímero que comprende grupos alifáticos insaturados.

25 7. La composición de resina según la reivindicación 6, donde la resina secante se selecciona de resinas alquídicas, polímeros vinílicos, resinas de poliuretanos, resinas hiperramificadas y mezclas de las mismas.

8. La composición de resina según la reivindicación 7, donde la resina secante comprende un componente alquídico.

30 9. Una composición de revestimiento, que comprende la composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

10. La composición de revestimiento según la reivindicación 9, donde la composición contiene uno o más agentes secantes auxiliares y/o de coordinación en una cantidad que no supera el 10% en peso.

35 11. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de: aplicar sobre dicho sustrato la composición de revestimiento según la reivindicación 10; y secar la composición de revestimiento en presencia de aire.

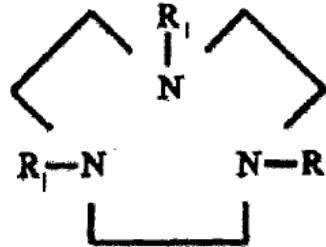
12. El método según la reivindicación 11, donde el secado se produce a temperatura ambiente.

13. Un sustrato provisto de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.

14. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en pinturas, adhesivos, lacas, tintas y barnices.

15. Uso de una mezcla como un agente secante para secar al aire una composición de resina auto-oxidable, comprendiendo dicha mezcla:

1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclono-nano (L) que tiene la estructura general



5 en la cual R_1 es un C_1 - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos; y,

una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se selecciona de PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_2COO^- en cuyo caso $n=2$, o el anión X es SO_4^{2-} en cuyo caso $n=1$, y donde $R_2 = C_1$ - C_{20} -alquilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, C_6 - C_{20} -arilo opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un residuo polimérico;

10 donde el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclono-nano (L) está presente en una cantidad tal que la relación molar de Mn:L es al menos 1,25: 1 y preferiblemente al menos 1,5: 1.