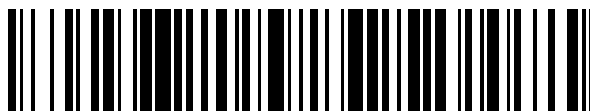


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 064**

51 Int. Cl.:

C09D 167/06 (2006.01)
C09D 7/04 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 5/3467 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12809735 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2794786**

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

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194686

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

23.09.2016

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 2 584 064 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 se refiere a un procedimiento para producir un agente secante a base de Mn para su uso en una composición de revestimiento auto-oxidable. La presente invención se refiere también a una composición de revestimiento auto-oxidable que comprende dicho agente secante, al uso de dicha composición y también a un sustrato revestido con dicha composición.

Antecedentes de la invención

10 Muchos productos o artículos de nuestra vida diaria se proporcionan con revestimientos que tienen una función protectora, de señalización o decorativa. En años recientes, se han dedicado considerables esfuerzos a desarrollar composiciones de revestimiento con sostenibilidad mejorada, es decir revestimientos caracterizados por un contenido bajo de compuestos orgánicos volátiles (COV) –y que, ciertamente, pueden estar libres de disolventes- y/o revestimientos que contienen resinas y aditivos que se basan en fuentes renovables. En relación con el último aspecto, se conoce ahora bien el empleo de resinas funcionalizadas con ácidos grasos insaturados en
15 composiciones de revestimiento porque tales resinas se pueden obtener en gran medida a partir de productos de la agricultura y también son fácilmente biodegradables.

20 El secado oxidativo al aire de composiciones que contienen resinas funcionalizadas con ácidos grasos –resinas tales como las alquídicas- se debe a la autooxidación y reticulación del componente de ácido graso u oleoso de la resina con evaporación simultánea del disolvente o disolventes de transporte. La absorción de oxígeno del aire provoca la formación de peróxidos y la descomposición de peróxidos, lo que da como resultado la generación de radicales libres (Bieleman, J. et al., “Chapter 7: Catalytically Active Additives” en Additives for Coatings, Bieleman, J., editor, Wiley-VCH (2000)). Los radicales libres inician la reticulación y la formación de polímeros de pesos moleculares más altos, lo que conduce finalmente a una película o revestimiento “secada al aire” solidificada.

25 El tiempo para que una composición tal se seque depende de la concentración y del tipo del aceite insaturado empleado para preparar la resina. La autooxidación y reticulación del componente de ácido graso o aceite insaturado se puede producir sin ayuda, pero generalmente el tiempo de secado necesario para ello es inaceptablemente largo para muchos objetivos prácticos. Las reacciones se aceleran de manera significativa mediante la presencia de un catalizador de secado de base metálica, el cual se denomina habitualmente “producto secante” o simplemente “secante”. Mientras que un revestimiento alquídico puede tardar meses en secarse en ausencia de un catalizador de
30 secado, en presencia de tal catalizador el secado se puede producir en unas pocas horas. El metal presente en el catalizador de secado cataliza la autooxidación formando un complejo tanto con el oxígeno atmosférico como con los dobles enlaces de los grupos de los ácidos grasos insaturados dentro de la composición.

35 Entre los ejemplos de sales de secado conocidas se incluyen sales polivalentes que contienen cationes como cobalto, calcio, cobre, zinc, hierro, zirconio, manganeso, bario, zinc, estroncio, litio y potasio y aniones como haluro, nitrato, sulfato, carboxilato, tales como acetato, etilhexanoato, octanoato y naftenatos o acetoacetato.

40 La actividad catalítica del metal durante la descomposición del (hidro)peróxido depende de la transición repetida del ion metálico del estado de oxidación más bajo al estado de oxidación más alto y viceversa, lo que conduce a la reducción y a la oxidación de los hidroperóxidos para catalizar y acelerar la oxidación del componente de aceite insaturado de la composición. Por esta razón, se han empleado más habitualmente en tales productos secantes metales de transición, ya que los metales de transición son capaces de cambiar de un estado de valencia más bajo a un estado de valencia más alto en una reacción redox con los peróxidos de ácidos grasos presentes en la
composición alquídica.

45 Hasta la fecha, los agentes secantes usados más ampliamente han sido los secantes a base de cobalto, debido a su buen rendimiento a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a que el uso de las sales de cobalto será restringido en el futuro próximo por razones normativas, se desea actualmente encontrar compuestos secantes alternativos que presenten un rendimiento de secado al menos comparable al de los productos secantes de cobalto y que puedan sustituir a los secantes de cobalto en los revestimientos que se secan al aire de forma oxidativa.

50 Los agentes secantes a base de sales metálicas de metales distintos de cobalto, en particular de manganeso (Mn), se conocen, entre otros, a partir de: los documentos de las patentes EP 1 382 648 A1 (Van Gorkum et al.); WO 2003/093384 (Oostveen et al.) y las publicaciones: 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 – 118 (2007). Sin embargo, se considera que estos agentes secantes a base de Mn de la técnica anterior pueden no promover una capacidad de secado suficiente en una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica, especialmente en lo que se refiere al tiempo libre de pegajosidad y pueden dar revestimientos que experimentan un amarilleamiento y oscurecimiento importantes.

55 Los complejos dinucleares a base de manganeso, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ (denominados también MnMeTACN), donde

L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, se han descrito como catalizadores para el secado oxidativo de pinturas alquídicas (Oyman et al., Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, volumen 88, B4, 231-315, diciembre 2005). Los documentos de las patentes WO2011/098583, WO2011/098584 y WO2011/098587 (todas ellas atribuidas a DSM IP Assets B.V.) sugirieron que los revestimientos alquídicos de Oyman no se secaban con la eficiencia deseada y eran propensos a la formación de pieles perjudiciales cuando se almacenaban dentro de un tarro o recipiente. De acuerdo con ello, estas tres referencias proponían modificaciones al catalizador MnMeTACN en las que el oxígeno puente (μ -O) se sustituye opcionalmente por restos orgánicos y/o uno o más de los grupos metilo del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triacilciclononano se sustituye opcionalmente por grupos alquídicos sustituidos o no sustituidos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono o por grupos arílicos sustituidos o no sustituidos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y/o en donde el anión $(PF_6)_2$ se reemplaza opcionalmente por un anión carboxilato.

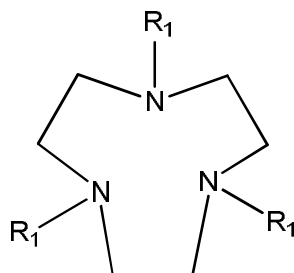
La estructura cristalina de varios complejos de manganeso binucleares se ha resuelto; véase, por ejemplo, Wieghart et al., J.A.C.S. 110(22): 7398-7411 (1988) y Romakh et al., Inorg. Chim. Acta 359(5): 1619-1626 (2006).

A pesar de estos desarrollos, todavía existe una gran necesidad en la técnica de catalizadores alternativos o mejores que no lleven cobalto, que puedan proporcionar un secado rápido y que de manera simultánea proporcionen un menor amarilleamiento de las composiciones de revestimiento que las contienen. La presente invención proporciona un agente secante con un mejor equilibrio velocidad de endurecimiento-amarilleamiento; es decir, o bien la velocidad de endurecimiento se puede mejorar respecto de la de los agentes secantes que no llevan cobalto de la técnica anterior, manteniendo el amarilleamiento aproximadamente en el mismo nivel anterior, o bien se puede disminuir el amarilleamiento con aproximadamente la misma velocidad de endurecimiento. Preferiblemente, la composición de revestimiento tiene una estabilidad buena respecto del almacenamiento, sin necesidad de proporcionar ingredientes auxiliares en cantidades mayores de las que se usan habitualmente, tales como los agentes que se usan para evitar la formación de películas o pieles.

Resumen de la invención

Según la presente invención, se proporciona un agente secante para el secado al aire de una composición de resina auto-oxidable que comprende:

1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) que tiene la estructura general:



en la cual R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos; y

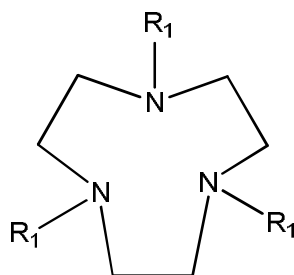
una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se escoge entre PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- o R_2COO^- , en cuyo caso $n = 2$, o bien el anión X es SO_4^{2-} , en cuyo caso $n = 1$ y en donde R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico;

en el que el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) está presente en una cantidad tal que la proporción molar L:Mn es al menos 1,25:1 y, preferiblemente, al menos 1,5:1. Generalmente, la relación molar L:Mn será como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 15:1 y más preferiblemente como máximo 12:1. De forma específica, se puede mencionar una relación molar L:Mn en el intervalo de 2:1 a 10:1 o 5:1.

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

proporcionando una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se escoge entre 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 bien el anión X es SO_4^{2-} , en cuyo caso $n = 1$ y en donde R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico; y

proporcionando un 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) donde dicho 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) tiene la estructura general:



en la cual R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, opcionalmente en forma de una disolución; y

5 mezclando dicha sal de manganeso con dicho 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazacyclononano;

en el que el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazacyclononano (L) está presente en una cantidad tal que la proporción molar L:Mn es al menos 1,25:1 y, preferiblemente, al menos 1,5:1. Generalmente, la relación molar L:Mn será como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 15:1 y más preferiblemente como máximo 12:1. De forma específica, se puede mencionar una relación molar L:Mn en el intervalo de 2:1 a 10:1 o 5:1.

10 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina auto-oxidable, que se seca al aire, que comprende:

- a) un agente secante tal como se ha definido previamente y
- b) un polímero que comprende grupos alifáticos insaturados.

15 La mezcla de la presente invención se puede proporcionar también mediante un compuesto de manganeso binuclear que tiene dos ligandos 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazacyclononano (L) y proporcionando además un exceso de ligando (L) en cantidades adecuadas.

20 Una ventaja del uso de una sal de manganeso, y de forma separada del ligando, es que se pueden disminuir los costes, ya que se pueden usar sales de manganeso sencillas y un ligando sin procesar. Sin embargo, los efectos ventajosos de la presente invención (un mejor equilibrio entre la velocidad de endurecimiento y el amarilleamiento) se pueden conseguir independientemente de cómo se realiza la mezcla de catalizador.

Se proporciona además una composición de revestimiento que comprende la composición de resina auto-oxidable como se ha definido previamente. La composición de resina auto-oxidable se puede usar en pinturas, lacas, tintas y barnices.

25 La invención se refiere también a 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 se puede dejar secar de forma natural a temperatura ambiente, pero el proceso de secado se puede acelerar mediante calor a una temperatura superior a la ambiente.

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

30 *Definiciones*

El término funcionalidad se refiere al número promedio de grupos reactivos de un cierto tipo por molécula en la composición de resina.

En este documento, los términos polímero y resina son intercambiables.

35 Tal y como se usa en esta memoria, la expresión "resina reticulable de forma oxidativa" incluye cualquier tipo de polímero que comprende grupos alifáticos insaturados, típicamente la mayoría de las veces restos de ácidos grasos insaturados. Estos grupos alifáticos insaturados o restos de ácidos grasos insaturados aseguran las propiedades de secado al aire pero no descartan que la resina comprenda o bien restos de ácidos grasos saturados o bien otros grupos funcionales.

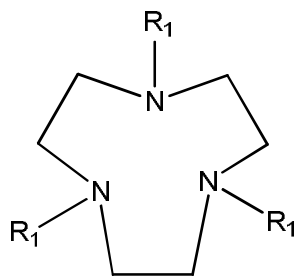
40 La expresión "ácidos grasos secantes o semisecantes" se refiere a ácidos grasos que tienen la misma composición de ácido graso que los aceites de los que se derivan. La clasificación de los aceites se basa en el índice de yodo; para aceites secantes el índice de yodo es > 140 ; para aceites de semi-secado, el índice de yodo varía entre 125 y 140 y para aceites no secantes el índice de yodo es < 125 ("Surface Coatings", por Swaraj Paul, John Wiley and Sons, página 89):

Aunque en esta memoria se usa el término "secante" para referirse a una sal metálica que actúa como catalizador para una reacción de oxidación que se inicia secando, se notará que se emplean como sinónimos de secante en esta técnica los términos "secador" o "desecante" o "desecador".

Descripción detallada de la invención

5 El agente secante

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



El término polidentado quiere decir que el ligando contiene múltiples átomos dadores disponibles para coordinación con el manganeso. Aquí, R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos. Preferiblemente, R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y, más preferiblemente, R_1 es un grupo metilo, de modo que L es, específicamente, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (TMTACN).

Como se ha definido previamente, la sal de manganeso a partir de la cual se deriva el agente secante tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se escoge entre 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 bien el anión X es SO_4^{2-} , en cuyo caso $n = 1$ y en donde R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico. En una realización preferida, el agente secante se deriva de un material de partida de un carboxilato de manganeso, es decir que el anión es R_2COO^- . La preparación de sales de metales de transición de ácidos carboxílicos orgánicos se describe, entre otros documentos, en los de las patentes de Estados Unidos números 4.633.001 (Cells) y 4.824.611 (Cells), cuyas descripciones se incorporan a este documento como referencia.

Como se describe previamente, R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico. Preferiblemente, R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, saturado o insaturado.

La cadena alifática, incluyendo el grupo o los grupos de ramificación, en los ácidos de los carboxilatos de manganeso puede contener, o estar sustituida por, uno o más átomos o grupos que son inertes en las condiciones a las que se someten los carboxilatos durante el procesado y uso. Sin embargo, se prefiere que la cadena alifática, incluyendo cualquier grupo de ramificación, esté formada solo por átomos de carbono y de hidrógeno. Además, la cadena alifática, incluyendo cualquier grupo de ramificación, es preferiblemente saturada.

Lo más preferible es que R_2 sea un grupo alifático saturado, de cadena recta o ramificada, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de tales aniones carboxilato son: 4-metilpentanoato, 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-metilheptanoato, 8-metilnonanoato y 9-metildecanoato.

El agente secante se puede preparar mezclando juntos la sal de manganeso y el ligando (L), siendo dispersados uno o ambos componentes en un medio líquido apropiado. Por ejemplo, el ligando (L) se puede dispersar en un disolvente orgánico o en una mezcla de ellos, tal como una disolución al 10 % de trimetil-triazaciclononano en metoxiproponal (25 %) y Shellsol D40 (65 %). El ligando se puede comprar, por ejemplo, a Sigma-Aldrich. Asimismo, el ligando se puede usar tal cual.

Se prevé también que el agente secante se pueda formar *in situ* dentro de la composición de resina auto-oxidable: se puede proporcionar una composición de resina en la cual se ha premezclado la sal de manganeso; el ligando (L) se mezcla luego en la composición de resina en una cantidad tal que la proporción molar L:M es mayor de, por ejemplo, 1,2:1 o 2,5:1. Esta operación se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente.

Se prevé además que el agente secante se prepare mezclando un complejo binuclear L-tricarboxipiente manganeso puente y una cantidad adicional de ligando en una composición de revestimiento.

Estos procesos de mezcla implican solamente mezcla física. El proceso físico puede distinguirse de esta manera de las condiciones de reacción química empleadas en K. Wieghardt et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7398-7411 (1998) que conllevan necesariamente el uso de ácido perclórico y de hiperclorato de sodio como reactivos. De la misma forma, tampoco es necesaria una reacción con peróxido de hidrógeno como la que se describe en el documento WO2011/106906. La presente invención proporciona, de esta forma, una preparación del agente secante más sencilla y más económica. Por supuesto, el agente secante se puede producir mediante métodos más elaborados, incluyendo, por ejemplo, reacciones químicas.

Composición de resina que se seca por auto-oxidación

En general, la resina que se seca por auto-oxidación se puede escoger entre resinas alquídicas, polímeros vinílicos, resinas de poliuretano, resinas hiper-ramificadas y mezclas de ellas. Sin embargo, se considera que los agentes secantes de la presente invención son particularmente útiles para las resinas alquídicas.

Generalmente, el peso molecular promedio en número (Mn) de la resina que se seca por oxidación estará por encima de 150, más habitualmente será mayor de 1.000 y lo más típico es que sea superior a 5.000. Por razones de viscosidad, generalmente el peso molecular promedio en número (Mn) debería estar por debajo de 120.000 y más habitualmente por debajo de 80.000.

La cantidad de restos de ácido graso insaturados en la resina que se seca oxidativamente dependerá del tipo de polímero. Sin embargo, preferiblemente, la resina comprenderá igual o más del 20 % en peso, más preferiblemente igual o más de 50 % en peso y, lo más preferible, igual o más de 75 % en peso de restos de ácidos grasos insaturados sobre la base del contenido total de sólidos de la resina.

Entre los ácidos grasos insaturados secantes, ácidos grasos semi-secantes o sus mezclas adecuados, útiles en esta invención para proporcionar los grupos de ácido graso en la resina, se incluyen ácidos carboxílicos que tienen de 12 a 24 átomos de carbono etilénicamente insaturados, conjugados o no conjugados, tales como los ácidos miristoleico, palmítoleico, araquidónico, erúxico, gadoleico, clupanodónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linoléico, licánico, nisínico y eleosteárico o sus mezclas, usados, típicamente, en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos. Ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos de ácido graso en la resina son también los 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 cártamo, aceite de atún, aceite de coco y aceite de coco deshidratado y combinaciones suyas. Si bien el principal mecanismo de reticulación de la composición de la presente invención es mediante auto-oxidación, otros mecanismos de reticulación pueden complementar aquel para proporcionar un endurecimiento o curado doble (o múltiple). Tales mecanismos de endurecimiento secundarios pueden ser el resultado de proporcionar el polímero funcionalizado con ácido graso instaurado con grupos funcionales adicionales –tal como grupos carbonilo o vinilo- lo cual puede proporcionar reticulación adicional, lo que da como resultado un proceso de secado de la composición de revestimiento incluso más rápido. Cualquier persona experta en la técnica sería consciente de varios grupos de reticulación secundarios adecuados, los cuales, por supuesto, pueden estar bloqueados o desbloqueados.

Tales grupos funcionales se pueden introducir en la resina auto-oxidable utilizando dos métodos generales: I) empleando monómeros que portan el grupo funcional en el proceso de polimerización usado para formar la resina auto-oxidable; o II) utilizando monómeros que soporten grupos reactivos seleccionados y que reaccionen posteriormente con un compuesto que lleva el grupo funcional y también un grupo reactivo del tipo que reaccionará con los grupos reactivos seleccionados sobre el monómero para proporcionar la unión del grupo funcional con la resina auto-oxidable a través de un enlace covalente. Sin embargo, la presencia de tales grupos debería escogerse de tal forma que la parte más significativa de cualquier reacción o reacciones de reticulación tenga lugar solo tras la aplicación de la resina a un sustrato. Esto evitará el aumento del peso molecular de las resinas “dentro del envase”, que puede ser problemático cuando la viscosidad de la composición de resina o bien se hace demasiado alta para que se pueda aplicar o bien se hace demasiado alta para un nivelado efectivo de la composición tras su aplicación a un sustrato o en las primeras etapas del secado.

Preferiblemente, el endurecimiento autooxidativo de la composición tiene lugar a temperatura ambiente, estando dicha temperatura en este caso comprendida entre 0 y 40 °C, preferentemente entre 5 y 30 °C, siendo lo más preferible que esté entre 10 y 25 °C.

Se prevé que la resina que se seca de forma autooxidativa se pueda usar en combinación con otras resinas, por ejemplo, resinas acrílicas o poliuretanos. Cualquiera de tales sistemas de mezclas aglutinantes debería comprender preferiblemente al menos 60 por ciento en peso de resina que se seca por auto-oxidación, sobre la base del peso total de resina.

Polímeros vinílicos

En este documento se entiende por polímero vinílico un polímero derivado de monómeros insaturados etilénicamente. Los poliacrílatos, también conocidos como acrílicos, son polímeros derivados de monómeros que comprenden ésteres alquílicos de ácido acrílico (o metacrílico). Preferiblemente, el polímero autooxidable vinílico se

prepara mediante polimerización mediante radicales libres de monómeros vinílicos usando un iniciador adecuado. Ejemplos de monómeros vinílicos son: 1,3-butadieno, isopreno, estireno, o-metil-estireno, divinil-benceno, (met)acrilonitrilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, éteres de vinilo, ésteres de vinilo, compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos vinílicos insaturados mono-olefinicamente y, en particular, ésteres alquílicos con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono de ácido (met)acrílico. De ellos, los monómeros especialmente preferidos son met(acrilato) de butilo, met(acrilato) de metilo, metacrilato de metilo metacrilato de etilhexilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

Entre los monómeros útiles para injertar el ácido graso en el polímero vinílico para dar restos de ácidos grasos se incluyen met(acrilatos) de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, y monómeros vinílicos funcionalizados con grupos epoxi como (met)acrilato de glicidilo (GMA) o acrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo. La incorporación de grupos de ácidos grasos insaturados en polímeros vinílicos se describe también, entre otros documentos, en los de las patentes de Estados Unidos números de referencia 7.235.603, 6.599.972, 6.624.223, 3.988.273 y en el documento de la patente WO2007/042684.

Opcionalmente, los monómeros vinílicos pueden contener grupos funcionales que pueden contribuir a la reticulación del polímero o polímeros vinílicos del revestimiento. Ejemplos de tales grupos son grupos maleico, epoxi, fumárico, acetacetoxi, β -dicetona, ácido graso insaturado, acrililo, metacrililo, estirénico, grupos (met)alilo, grupos mercapto, grupos ceto o aldehído (tales como metilvinilcetona, diacetonaacrilamida y (met)acroleína).

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

20 Resinas hiper-ramificadas

El documento de la patente WO 2007/147559, que se incorpora a esta memoria como referencia, describe poliamidas hiper-ramificadas funcionales con ácidos grasos insaturados, solubles en agua, adecuadas para usarlas en la presente invención. Preferiblemente, la resina de poliamida hiper-ramificada tiene un contenido de grupos amida (NH-C=O o N-C=O) menor de 500 mmoles/100 g de resina que contiene grupos amida sólida, más preferiblemente menor de 400 mmoles/100 g y, lo más preferible, menor de 300 mmoles/100 g de resina que contiene grupos amida sólida.

Las resinas de poliesteramida hiper-ramificadas, que pueden ser también útiles en esta 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 de la patente WO 99/16810, cuya descripción se incorpora a esta memoria como referencia. En líneas generales, la poliesteramida se prepara a partir de tres componentes, al menos un anhídrido, al menos una alcanolamina y al menos un ácido graso insaturado, para proporcionar la propiedad de secado al aire. La alcanolamina puede ser una monoalcanolamina, una dialcanolamina, una trialcanolamina o una mezcla de ellas; para formar estructuras altamente ramificadas deberían usarse di y trialcanolaminas, en cuyo caso un ejemplo preferido que se puede mencionar es la diisopropanolamina (DIPA).

Otros polímeros hiper-ramificados se describen en los documentos siguientes: solicitud de patente de Estados Unidos número 20090191412 (Van Benthem et al.); patente de Estados Unidos número 5.731.095; patente europea EP 1440107 A1; Tomalia et al., *Angewandte Chemie International* (edición en inglés), 1990, volumen 29, páginas 138-175; y *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, volumen índice 1990, 46-92.

40 Resinas de poliuretano

Los polímeros de poliuretano contienen generalmente grupos uretano ($-\text{NHCOO}-$) o grupo urea ($\text{CO}(\text{NH})_2$) en la estructura de su esqueleto. Típicamente, se forman mediante la reacción de un poliisocianato con un poliol y poliaminas. Las dispersiones acuosas de poliuretano se pueden obtener haciendo reaccionar aceites secantes o semi-secantes con compuestos polihidroxídicos de bajo peso molecular para dar compuestos que contienen, en promedio, al menos un grupo hidroxilo y al menos un resto de un ácido graso que tiene al menos un doble enlace C=C ; estos compuestos se hacen reaccionar luego junto con polioles, con compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos de isocianato y al menos un grupo ácido o al menos un grupo que, tras neutralización, 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 que tiene un grupo reactivo de isocianato, seguido de la neutralización del producto formado con aminas terciarias o ácidos monofuncionales y de la transferencia del producto utilizado a la fase acuosa y, posteriormente, si se desea, de la reacción de cualquier exceso de grupos isocianato que esté aún presente, mediante la adición de extensores de cadena que tienen al menos dos grupos amino primarios o secundarios o grupos hidracina por molécula.

Isocianatos adecuados utilizados como bloques para 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 se pueden usar triisocianatos.

Compuestos alquídicos

- En esta memoria se entiende por resina alquídica una resina preparada mediante la reacción de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un aceite o ácido graso instaurado para dar un un resto de ácido graso instaurado que contiene un éster. La insaturación en el poliol éster proporciona una capacidad de reticulación latente frente a la auto-oxidación de forma que, cuando una composición de revestimiento de la misma se seca al aire, junto con la sal secante, el material de revestimiento experimenta la reticulación (mediante auto-oxidación) y por lo tanto, mejora sus propiedades, por ejemplo su resistencia química, su dureza y/o su durabilidad.
- El término resina alquídica incluye también en su significado los compuestos alquídicos modificados para aplicaciones específicas, como compuestos alquídicos a base de silicio, compuestos alquídicos tixotrópicos y, lo que es más importante, compuestos alquídicos modificados con uretanos. Como tal, la resina alquídica puede estar basada en una resina puramente de poliéster (sin que tenga grupos uretano y/o amida), en una resina de poliesteramida, en una resina de poliéster uretanizado, en una resina de poliesteramida uretanizada y en mezclas suyas.
- Ejemplos de compuestos de tipo poliol divalentes adecuados 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, trimetiletano y trimetilelpropano. Polioles adecuados que tienen más de tres grupos hidroxilo son pentaeritritol, sorbitol y productos de eterificación de los compuestos en cuestión, tal como ditrimetilpropano y di, tri y tetrapentaeritritol. Opcionalmente, se hace uso de compuestos que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol, pentaeritritol y/o dipentaeritritol.
- De forma alternativa o adicional, se pueden usar ácidos policarboxílicos como bloques de construcción para los productos de condensación poliinsaturados que secan de manera oxidativa. Entre los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados se incluyen ácido ftálico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-ter-butilisoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos grasos dimerizados, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilen-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido endoisopropiliden-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico y ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico. Si así se desea, los ácidos carboxílicos en cuestión se pueden usar como anhídridos o en forma de un éster, por ejemplo, un éster de un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- Al menos una parte de la resina alquídica es oxidativamente reticulable como resultado de la incorporación de compuestos alifáticos insaturados tal como se ha descrito previamente. Específicamente se pueden mencionar ácidos grasos que contienen dobles enlaces conjugados, tal como ácidos grasos de aceite de ricino deshidratado, ácidos grasos de aceite de madera y/o ácidos grasos de aceite de caléndula. Especialmente adecuados son los ácidos grasos derivados del aceite de soja.
- Los grupos insaturados en el producto de condensación poliinsaturado que seca de manera oxidativa se pueden introducir mediante los ácidos grasos pero, de forma alternativa o adicional, pueden introducirse mediante uno o más de los polioles, ácidos carboxílicos o anhídridos u otros bloques usados, tales como monoalcoholes grasos. El producto de condensación poliinsaturado que seca de manera oxidativa puede, por ejemplo, tener grupos colgantes en una cantidad de más de 20 %, por ejemplo, más de 50 % o más de 65 % en peso del producto de condensación.
- Un ejemplo específico de un compuestos alquídico adecuado es el producto de condensación de aceite de soja, anhídrido ftálico y pentaeritritol.
- Opcionalmente, el producto de condensación poliinsaturado que seca de manera oxidativa puede comprender otros bloques que pueden por ejemplo derivarse de ácidos monocarboxílicos como ácido piválico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido laúrico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido nafténico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido 2-metilbenzoico, ácido 2,2-dimetilpropiónico, ácido tetrahidrobenzoico y ácido abiético hidrogenado o no hidrogenado o su isómero. Si se desea, los ácidos monocarboxílicos en cuestión se pueden usar de forma completa o en parte en forma de triglicérido, por ejemplo, como aceite vegetal, en la preparación de la resina alquídica. Si se desea, se pueden emplear mezclas de dos o más de tales ácidos monocarboxílicos o triglicéridos.
- De forma opcional, se pueden usar también isocianatos como bloques para el producto de condensación poliinsaturado que seca de manera oxidativa. Entre los isocianatos adecuados se incluyen diisocianatos como 1,6-hexanodiisocianato, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilo y diisocianato de díciclo-hexilmetano, y triisocianatos.
- Las resinas alquídicas se pueden obtener por esterificación directa de los componentes constituyentes, con la opción de que una parte de estos componentes se haya convertido ya en éster dioles o poliéster dioles. De forma alternativa, los ácidos grasos insaturados se pueden añadir en forma de un aceite secante, 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, con otros bloques dará luego la resina alquídica final. Generalmente esta transesterificación tiene lugar a una temperatura de 115 a 250 °C, opcionalmente en presencia de disolventes como tolueno y/ xileno. Generalmente la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de transesterificación. Entre los ejemplos de catalizadores de transesterificación adecuados se incluyen ácidos, como el ácido p-toluensulfónico; un compuesto básico como una amina o compuestos como óxido de calcio, óxido de zinc, ortotitanato de tetraisopropilo, óxido de dibutil estaño y cloruro de trifetilbencilfosfonio.

Se describen procedimientos generales para la preparación de poliésteres alquídicos en "Alkyd Resin Technology" ("Tecnología de resinas alquídicas") por T. C. Patton, publicado por John Wiley and Sons Inc (1962), cuya descripción se incorpora a esta memoria como referencia.

A menudo los compuestos alquídicos se caracterizan por su "longitud en aceite". La longitud en aceite se define como el porcentaje en peso de bloques de ácido graso (calculados en forma de triglicéridos) en la resina alquídica. Las longitudes en aceite grandes (de 55 % o mayores) dan como resultado un secado oxidativo mejorado, buena adhesión sobre el sustrato, excelentes propiedades de flujo, buena solubilidad en disolventes alifáticos y baja viscosidad, incluso con bajo contenido de disolvente. Sin embargo, estos compuestos alquídicos presentan una tendencia alta al amarilleamiento. Los compuestos alquídicos de longitud de aceite media (40 – 55 %) tienen también buena solubilidad, pero presentan una viscosidad más alta. Las películas de pintura hechas con compuestos alquídicos de longitud en aceite media tienen propiedades mecánicas como dureza y durabilidad mejores. Los compuestos alquídicos de longitud en aceite corta (menos de 40 %) requieren medidas adicionales, tales como el uso de desecantes adicionales o aminoresinas, para obtener tiempos de secado aceptables. El catalizador según la presente invención se puede usar con compuestos alquídicos de cualquier longitud en aceite.

Preferiblemente, los compuestos alquídicos descritos en esta memoria tienen un índice de acidez de polímero final de 1 a 20 mg KOH/g resina, lo que, en consecuencia, los hace adecuados para la preparación del complejo secante de Mn *in situ* con la resina alquídica.

Composición de revestimiento auto-oxidable

La composición de revestimiento auto-oxidable de la invención puede comprender un medio líquido, que es un disolvente de baja viscosidad como agua, (co-)disolventes orgánicos y mezclas de ellos.

La composición de la presente invención se puede formular como una composición de revestimiento soportada en un disolvente. En esta realización se pueden usar diluyentes reactivos para disminuir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) a valores por debajo de 300 g/l, una composición que se denomina "de alto contenido en sólidos" (contenido de sólidos mayor de aproximadamente 60 %). Sin embargo, también es adecuada para composiciones de revestimiento convencionales con un contenido de disolventes más alto. En este contexto, el contenido de COV se determina según el estándar de Estados Unidos de América ASTM D2369 (1 hora, 110 °C). Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes aromáticos como tolueno o xileno, así como disolventes alifáticos como etilglicol, acetato de etilglicol, butilglicol, acetato de butilglicol, butildiglicol, acetato de butildiglicol y acetato de metoxipropilenglicol. Disolventes disponibles comercialmente son, por ejemplo, Shellsol® D40, un disolvente hidrocarbonado alifático comercializado por Shell, Dowanol® PMA, de Dow Chemical y Solvesso® 150, disponible en el catálogo de ExxonMobil.

De forma alternativa, las composiciones según la invención pueden ser vehiculadas con agua, se pueden usar en una composición vehiculada con agua que se seca de manera oxidativa, comprendiendo opcionalmente co-disolventes o humectantes, tales como glicoles. Particularmente útiles para las composiciones vehiculadas con agua son los diluyentes reactivos con grupos estabilizantes iónicos o no iónicos. Por ejemplo, estos grupos se pueden obtener utilizando dioles o diésteres que contienen grupos laterales carboxilo, sulfosuccinato o polietilenglicol.

Como es conocido en la técnica, se pueden utilizar tensioactivos para ayudar a la dispersión de la resina (alquídica) auto-oxidable en agua. Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos convencionales aniónicos, catiónicos y/o no iónicos, aunque las posibilidades no se limitan a ellos.

El medio líquido puede comprender también diluyentes reactivos, es decir, disolventes que comprenden grupos funcionales que pueden reaccionar en el proceso de secado con el resto de ácido graso insaturado que está incluido en el polímero. De este modo, el diluyente reactivo no co-reacciona directamente con el polímero, pero participa en el proceso de secado. Ejemplos de tales diluyentes reactivos son los monómeros vinílicos descritos previamente en el texto.

En una realización preferida de la invención, la composición de la presente invención se usa en composiciones de revestimiento vehiculadas con disolventes.

La composición según la invención se puede usar en forma de barniz transparente o puede contener pigmentos. Habitualmente, entre los pigmentos pueden incluirse pigmentos opacificantes, como dióxido de titanio, dióxido de zinc, óxido de zinc con plomo, o pigmentos que proporcionan color, como negro de carbono, óxidos amarillos, óxidos marrones, óxidos de colores tostados, pigmentos ocre o siena naturales o tostados, óxido de cromo verde, verde de

ftalocianina, azul de ftalonitrilo, azul ultramarino, pigmentos de cadmio o pigmentos de cromo. También se pueden añadir cargas o rellenos, como arcilla, sílice, talco o mica.

5 La composición de revestimiento puede contener además uno o más aditivos, tales como agentes secantes secundarios, estabilizadores UV, co-disolventes, dispersantes, tensioactivos, inhibidores, rellenos, agentes anti-estática, agentes retardantes de la llama, lubricantes, agentes anti-espumantes, extensores, plastificantes, agentes anti-congelación, ceras, espesantes o agentes tixotrópicos.

10 Además, la composición de revestimiento según la invención puede comprender opcionalmente diversos agentes anti-oxidantes y anti-formadores de películas tales como metiletilcetoxima, acetonoxima, butiraldoxima, dialquilhidroxilamina, ciclohexanonaóxima o mezclas suyas. Cuando está presente, la concentración de compuesto antioxidante o anti-formador de película aplicado está comprendida, preferiblemente, en el intervalo de 0,001 a 2 % en peso, respecto del peso de la composición.

15 La cantidad total de secante de manganeso primario responsable de la actividad catalítica en la composición de revestimiento no debería exceder, típicamente, del 10 % en peso, sobre la base del peso de resina total, en peso de la composición, y preferiblemente debería estar en el intervalo de 0,001 a 3 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente entre 0,01 y 3 % en peso, sobre la base del peso total de resina. La cantidad de secante primario de manganeso se calcula sobre el manganeso más el ligando multidentado.

20 El secante de manganeso primario se puede usar junto con uno o más secantes auxiliares y/o secantes de coordinación con el fin de aumentar la actividad del secante primario y/o mejorar las características del revestimiento una vez seco, tales como dureza y capacidad de brillo. Los secantes auxiliares interaccionan con el secante primario. Los secantes de coordinación forman complejos de coordinación con grupos hidroxilo dentro de la composición alquídica y de esta manera ayudan a estabilizar la red del polímero de la composición alquídica. La cantidad total de los secantes auxiliares y/o de coordinación en la composición de revestimiento no debería sobrepasar típicamente el 10 % en peso de la composición, sobre la base del peso total de resina y, preferiblemente, debería estar comprendida en el intervalo de 0,01 a 3 % en peso, sobre la base del peso total de resina.

25 Tales secantes auxiliares y/o de coordinación son típicamente sales polivalentes que contienen: bario, zirconio, calcio, bismuto, cobre, zinc, hierro, potasio, estroncio, neodimio, sodio o litio como catión y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetatos como anión. En este sentido, se pueden mencionar en particular los jabones metálicos, que son solubles en el aglutinante o ligante de la composición de revestimiento; ejemplos de tales jabones, que se pueden usar de manera individual o combinados, son octoato (2-etilhexanoato) de estroncio, octoato de cobre, octoato de zirconio, octoato de zinc y octoato de calcio.

30 Además de estos agentes secantes, la composición de revestimiento puede comprender opcionalmente agentes formadores de complejos aceleradores de secado, por ejemplo, 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina. Los agentes formadores de complejos se pueden añadir en una cantidad de 0 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de resina.

35 Otros ingredientes que pueden estar presentes en la composición de revestimiento dependen de la aplicación prevista para la composición. Ejemplos son agentes anti-endurecimiento, agentes que eviten la separación y depósito de los componentes, agentes desaireadores y similares. La suma de las cantidades de los diversos aditivos no excederá, habitualmente, del 5 % en peso, respecto del peso total de la composición de revestimiento.

40 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden ser pigmentadas o no pigmentadas y puede encontrar utilidad como adhesivos, como imprimación o tapaporos, como capa de última mano, como revestimiento mate o de brillo, como capa de revestimiento resistente a las manchas, como aceite para madera, como pintura para paredes o como pintura para suelos. Debe entenderse que el término "pintura" no es limitante en este contexto e incorpora barnices, esmaltes y lacas para uso industrial o en arquitectura, en interiores o en exteriores.

45 Sustratos adecuados que pueden ser recubiertos con la composición de revestimiento auto-oxidable de la invención son madera, sustratos a base de madera (por ejemplo, madera prensada, tablero de fibra de densidad media, etc), metal, piedra, plásticos y películas plásticas, fibras naturales y sintéticas, vidrio, cerámica, yeso, asfalto, hormigón, cuero, papel, espuma, mamposterías y/o paneles de construcción. La aplicación a tales sustratos se puede realizar mediante cualquier método convencional, incluyendo el empleo de brochas y pinceles, inmersión, revestimiento por aspersión, pulverización, revestimiento mediante rodillo, mediante esponjas, flexografía, grabado e impresión
50 mediante chorro de tinta. Para pulverizar, puede ser necesario una dilución adicional de la composición con un disolvente adecuado (por ejemplo acetona).

La presente invención se ilustrará a continuación en referencia a los siguientes ejemplos, si bien de ninguna forma se limita por ellos.

Experimental

55 Se determinaron los tiempos de secado BK mediante un registrador BK o Braive (espesor de la película húmeda, 90 µm; ASTM D5895-96). Tras la aplicación de la película en una placa alargada de vidrio (registrador BK: 69 x 2,5 cm;

registrador Braive: 30,5 x 2,5 cm) se coloca en la película de pintura recién aplicada una aguja roma vertical, presionada mediante una carga de 5 g y luego se arrastra a través de la pintura en curso de secarse en una dirección paralela a los bordes de la tira.

5 Las tres etapas del secado BK en el experimento fueron como sigue: a) la pintura (húmeda) fluye sin separarse (nivelado); b) la pintura ha comenzado a polimerizar pero una línea dejada por la aguja es visible o identificable (línea base); y, c) se ha producido el suficiente secado como para que la película de pintura no sea desplazada por la aguja (el denominado "tiempo de secado de la superficie"). En la tabla 6 y más adelante, se da el tiempo de las etapas a, b y c, tanto a 10 como a 23 °C. También se midió el tiempo de secado después de 2 o 4 semanas de almacenamiento de la pintura. Generalmente, los tiempos de secado fueron más cortos, mostrando la misma
10 tendencia como se muestra en las tablas que van a continuación. Algunas veces, el tiempo de secado fue superior a causa del almacenamiento.

Para ensayar los escenarios de secado libre de polvo y libre de pegajosidad ("tack") de las composiciones de revestimiento preparadas en los ejemplos como se describe a continuación, se aplicó la composición sobre una placa de vidrio en forma de película húmeda de 90 µm de espesor. Los ensayos de secado se llevaron a cabo a intervalos de tiempo regulares con niveles de humedad relativa (HR) de 50 (±5) %, a temperaturas de 23 (±2) °C y con un flujo de aire de 0,1 m/s.
15

Tiempo de secado "libre de polvo": el tiempo de secado libre de polvo se determinó dejando caer una pieza de algodón (aproximadamente 1 cm³, es decir, 0,1 g) sobre la película en curso de secado desde una distancia de 25 cm. Si la pieza de algodón podía ser soplada inmediatamente del sustrato por una persona sin dejar ninguna marca o rastro de algodón en o sobre la película, se consideraba que la película estaba libre de polvo.
20

Tiempo de secado libre de pegajosidad: el tiempo de secado libre de pegajosidad se determinó colocando una pieza de algodón (aproximadamente 1 cm³, es decir, 0,1 g) sobre la película en curso de secado y colocando una placa metálica (con un diámetro de 2 cm) y luego un peso de 1 kg encima de la pieza de algodón (durante 10 segundos). Si la pieza de algodón se podía retirar del sustrato con la mano sin dejar ninguna marca o rastro de algodón en o sobre la película, se consideraba que la película estaba libre de pegajosidad.
25

El amarilleamiento se midió con un colorímetro estándar; los resultados se dan indicando el valor b* según el espacio de colores CIE-lab.

Tal y como se usa en este documento: "mecoxima" quiere decir metil etil cetoxima (se puede obtener en la compañía Rockwood); TMTACN se usa en estado líquido como tal, sin un disolvente adicional (análisis: 95 %); Secante Co es un secante de cobalto (10 %, disponible comercialmente en Rockwood); Secante Ca es un secante de calcio (5 %, disponible comercialmente en Rockwood); Secante Zr es un secante de zirconio (18 %, disponible comercialmente en Rockwood); Secante Sr es un secante de estroncio (18 %, disponible comercialmente en Rockwood); y Secante Mn es un secante de octoato de manganeso (10 %, disponible comercialmente en Rockwood).
30

Ejemplos 1-2

35 Se preparó una primera formulación de base según los ingredientes y proporciones (partes en peso) mostrados en la tabla 1 que va a continuación:

Tabla 1

Formulación A	
Partes en peso	Ingrediente
63,0	Compuesto alquídico modificado con poliuretano (longitud de aceite 63 %; aceite de soja, índice de acidez < 2)
22,0	TiO ₂
0,5	Bentonita
1,5	Butilglicol
10,5	Disolvente alifático (Shellsol D40)
0,6	Mecoxima

40 Con esta formulación de base se mezclaron los siguientes secantes disponibles comercialmente y, cuando era adecuado el ligando TMTACN (las cantidades están en partes en peso; la relación TMTACN:Mn es una proporción molar)

ES 2 584 064 T3

Tabla 2

Formulación de revestimiento	Formulación A	Secante Ca	Secante Co	Secante Zr	Secante Sr	Secante Mn	TMTACN	TMTACN:Mn
Composición A	98,590	1,400	0,010	1,300				
Composición B	98,199				1,714	0,065	0,022	1:1
Ejemplo 1	98,178				1,714	0,065	0,043	2:1

El rendimiento de secado (tiempo de secado en minutos) de estos revestimientos se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Formulación de revestimiento	Tiempo de secado libre de polvo	Tiempo de secado libre de pegajosidad
A	55	720
B	45	360
1	35	85

5

Ejemplos 2-13 y ejemplos de comparación C-N

Se preparó una composición de revestimiento de base que comprende los componentes de la tabla 4 y en las cantidades indicadas:

Tabla 4

Nombre	Descripción	Cantidad (% en peso)
Setal 270 SM-70	Resina alquídica con alta longitud de aceite a base de aceite de soja	57,3
Nuodex Ca 5	Carboxilato de Ca en disolvente orgánico	2
Nuodex Zr 18	Carboxilato de Zr	2
EXKIN 2	Meitl etil cetoximina	0,5
Shellsol D40	Nafta de petróleo pesada hidrotratada	13,6 – 14,3
BORCHIGEN 911	Mezcla de tensioactivos anfotéricos	0,09
Bentone SD-1	Derivado orgánico de una arcilla bentonita	0,2
TIOXIDE TR 92	Dióxido de titanio, rutilo	23,7

10

A esta formulación de pintura se añadieron secantes primarios. Los componentes usados se relacionan en la tabla 5:

Tabla 5

Nombre	Descripción
Nuodex Mn 10	Carboxilato de manganeso
TMTACN	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano
DryCoat	Nuodex drycoat (Complejo binuclear Mn(II)-TMTACN con puente carboxilato triple y anión 1-carboxilato)
Complejo PF6	Catalizador Dragon de Catexel (complejo binuclear Mn(IV)-TMTACN con triple puente de oxígeno y dos aniones PF6)
Co-10	Carboxilato de cobalto
Bipy	2,2'-bipiridina
DryPlus	Una disolución de 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétiltetraamina (30 %) en un disolvente

Experimentos C-G y ejemplos 2-13

- 5 En un primer conjunto de experimentos se muestra el efecto de aumentar las cantidades de ligando respecto de la cantidad de manganeso; los resultados se resumen en las tablas 6, 7 y 8; se dan los tiempos de secado BK y el parámetro de amarilleamiento de pinturas que se prepararon 24 h antes del endurecimiento; el amarilleamiento se mide después de 24 h de secado a 23 °C. La tabla 6 resume los resultados para un tiempo de secado de 3 – 3,5 horas a 10 °C; la tabla 7, para 5 – 5,25 horas a 10 °C y la tabla 8 resume los resultados que se obtienen si se escoge un tiempo de secado de aproximadamente 9,5 horas a 10 °C. La cantidad de iones metálicos se da en mg por 100 g de composición de pintura (es decir, 1 mg representa un 0,001%).

Tabla 6

Experimento	Mn	Ligando añadido	Mn (mg)	Ligando equivalente	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento
Experimento C	Nuodex Mn10	TMTACN	40	1	3,5	2,5	7,88
Ejemplo 2	Nuodex Mn10	TMTACN	10	1,4	3,25	2,5	4,65
Ejemplo 3	Nuodex Mn10	TMTACN	7,5	1,75	3,0	2,25	4,6
Ejemplo 4	Nuodex Mn10	TMTACN	2,5	5	3,5	2,0	3,97
Ejemplo 5	Nuodex Mn10	TMTACN	2	10	3,0	2,0	3,11
Ejemplo 6	Drycoat	TMTACN	5	2	3,5	2,25	3,49

Tabla 7

Experimento	Mn	Ligando añadido	Mn (mg)	Ligando equivalente	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento
Experimento D	Drycoat	TMTACN	10	1	4,5	3,0	3,75
Experimento E	Nuodex Mn10	TMTACN	10	1	4,5	3,5	3,94
Experimento F	Nuodex Mn10	TMTACN	7,5	1	5,25	3,5	2,65
Ejemplo 7	Nuodex Mn10	TMTACN	5	1,25	5,0	3,5	2,45
Ejemplo 8	Nuodex Mn10	TMTACN	4	1,5	5,0	3,25	2,39
Ejemplo 9	Nuodex Mn10	TMTACN	1	10	5,0	3,0	1,88
Ejemplo 10	Drycoat	TMTACN	1,5	5	4,25	2,75	2,05

Tabla 8

Experimento	Mn	Ligando añadido	Mn (mg)	Ligando equivalente	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento
Experimento G	Nuodex Mn10	TMTACN	2,5	1	9,5	6,25	2,25
Ejemplo 11	Nuodex Mn10	TMTACN	2	1,5	9,5	6,0	1,71
Ejemplo 12	Nuodex Mn10	TMTACN	1,5	2	9,0	6,0	1,47
Ejemplo 13	Nuodex Mn10	TMTACN	1	5	9,0	6,25	1,38

- 5 Estos resultados muestran que con un tiempo de secado aproximadamente igual, el amarilleamiento se reduce de manera sustancial usando exceso de ligando. Con el fin de obtener tiempos de secado comparables, obviamente se disminuye la cantidad de manganeso, cuando la cantidad de ligando se aumenta respecto de la cantidad de manganeso.

Experimentos H-K

- 10 En los siguientes experimentos, se ha mostrado que otro tipo de aminoligandos distintos del ligando trietiltriiminodentado no funcionan bien; los ejemplos según la invención son los de las tablas 6-8.

Tabla 9

Experimento	Mn	Ligando añadido	Mn (mg)	Ligando equivalente	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento
Ejemplo 7	Nuodex Mn10	TMTACN	5	1,25	5,0	3,5	2,45
Ejemplo 9	Nuodex Mn10	TMTACN	1	10	5,0	3,0	1,88
Experimento H	Nuodex Mn10	TMTACN DryPlus	5	1 y 9 Dryplus	4,75	3,75	4,67
Ejemplo 12	Nuodex Mn10	TMTACN	1,5	2	9,0	6,5	1,47
Experimento I	Nuodex Mn10	TMTACN DryPlus	1,5	1 y 9 DryPlus	10,5	7	1,8
Experimento J	Nuodex Mn10	TMTACN Bipy	1,5	1 y 1 Bipy	11,25	8	1,68

En los siguientes experimentos, el sistema secante según la presente invención se compara con un secante de cobalto convencional; el ejemplo según la invención es uno de las tablas 6-8.

5 Tabla 10

Experimento	Mn	Ligando añadido	Mn (mg)	Ligando equivalente	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento
Ejemplo 5	Nuodex Mn10	TMTACN	2	10	3,0	2,0	3,11
Experimento K	Cobalto-10	No aplicable	30 mg Co		3,5	2,75	3,08

A partir de la comparación de los resultados de la tabla 10, es claro que el ejemplo 5 proporciona un rendimiento sustancialmente igual al secante de cobalto convencional con una cantidad de iones de metal de transición sustancialmente más baja.

10 Ejemplos 14-15 y experimento L

Se preparó una base de pintura vehiculada en agua con los componentes de la tabla 11.

Tabla 11

Componente	Proveedor	Descripción	% en peso
Uradil AZ 554-Z-50	DSM-resins	Resina alquídica, vehiculada en agua, con cadenas paradas	45,0
Agua desmineralizada			23,9
Aquaflow NLS 200	Hercules	Disolución de poliéter hidrofóbicamente modificada (HM-PAPE, por sus siglas en inglés)	1,7
Byk 024	Byk chemie	Polisiloxanos y sílice hidrofóbica	0,1
Disperbyk 190	Byk chemie	Disolución de copolímero de bloques de alto peso molecular	2,0
Kronos 2310	Kronos	Dióxido de titanio, rutilo	20,2
Propilenglicol		1,2-propanodiol	1,5
Byk 348	Byk chemie	Polidimetil siloxano poliéter modificado	1,0
Aquaflow NHS 300	Hercules	Disolución de poliéter hidrofóbicamente modificada (HM-PAPE, por sus siglas en inglés)	2,6
DPM glicoléter	Dow Chemical Company	(2-metoximetiletoxi)propanol	2,0

A esta formulación de pintura, se le añadieron carboxilato de manganeso y TMTACN, como se muestra en la tabla 12.

5 Tabla 12

Experimento	Mn (mg)	Equivalentes de ligando	Secado BK a 10 °C	Secado BK a 23 °C	Amarilleamiento	Turbidez después de 24 h	Brillo a 20 ° C después de 24 h	Dureza König (24 h)
Experimento L	5	1	4,75	3,88	3,93	111	59	4
Ejemplo 14	1,5	5	4,25	2,00	3,13	82	61	4
Ejemplo 15	1	10	4,75	2,13	2,87	76	68	5

Estos experimentos muestran que también en pinturas vehiculadas con agua se observa el efecto de la invención.

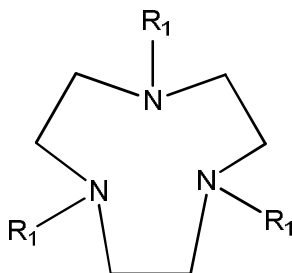
REIVINDICACIONES

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

a) un agente secante, que se puede obtener:

proporcionando una sal de manganeso que tiene la fórmula general $Mn^{2+}[X]_n$, donde el anión X se escoge entre 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 bien el anión X es SO_4^{2-} , en cuyo caso $n = 1$ y en donde R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto 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 grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, y

mezclando dicha sal de manganeso con dicho 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclonoanano;

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

y

b) un polímero que comprende grupos alifáticos insaturados.

2. La composición de resina según la reivindicación 1, en la que R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo.

3. La composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que $n = 2$ y el anión X es R_2COO^- .

4. La composición de resina según la reivindicación 3, en la que R_2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono y en la que el grupo alquilo es de cadena recta o ramificada, saturado o insaturado.

5. La composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la proporción molar L:Mn es más baja de 20:1, preferiblemente más baja de 12:1.

6. La composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el polímero que comprende grupos alifáticos insaturados se escoge entre compuestos alquídicos, polímeros vinílicos, resinas de poliuretano, resinas hiper-ramificadas y mezclas suyas.

7. La composición de resina según la reivindicación 6, en la que el polímero comprende un compuesto alquídico.

8. Una composición de revestimiento que comprende la composición de resina tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. La composición de revestimiento según la reivindicación 8, que contiene uno o más agentes secantes auxiliares y/o de coordinación en una cantidad que no sobrepasa el 10 % en peso.

10. Un método de revestimiento de un sustrato que comprende las etapas de:

aplicar la composición de revestimiento según se define en la reivindicación 9 sobre dicho sustrato y secar la composición de revestimiento en presencia de aire.

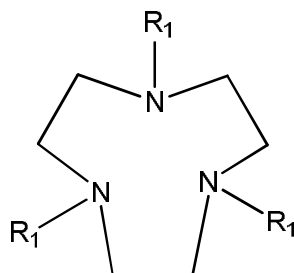
11. El método según la reivindicación 10, en el que el secado se produce a temperatura ambiente.

12. Un sustrato proporcionado con una composición según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Uso de una composición según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en pinturas, adhesivos, lacas, tintas y barnices.

5 14. Uso de una mezcla como secante para una composición de resina auto-oxidable de secado al aire, que comprende:

1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) que tiene la estructura general:



10 en la cual R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos; y

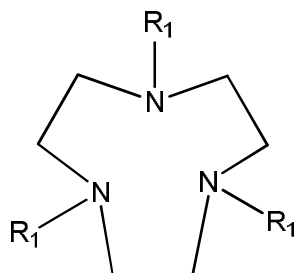
una sal de manganeso que tiene la fórmula general Mn²⁺[X]_n, donde el anión X se escoge entre PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ o R₂COO⁻, en cuyo caso n = 2, o bien el anión X es SO₄²⁻, en cuyo caso n = 1 y en donde R₂ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico;

15 en el que el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) está presente en una cantidad tal que la proporción molar L:Mn es al menos 1,25:1 y, preferiblemente, al menos 1,5:1.

15. Un agente secante para una composición de resina auto-oxidable de secado al aire, que se puede obtener:

20 proporcionando una sal de manganeso que tiene la fórmula general Mn²⁺[X]_n, donde el anión X se escoge es R₂COO⁻ y n = 2, y en donde R₂ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o un resto polimérico; y

proporcionando un 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) donde dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) tiene la estructura general:



25 en la cual R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos o bien un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos; y

mezclando dicha sal de manganeso con dicho 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano;

30 en el que el 1,4,7-trisustituido-1,4,7-triazaciclononano (L) está presente en una cantidad tal que la proporción molar L:Mn es al menos 1,25:1 y, preferiblemente, al menos 1,5:1 y en donde preferiblemente la relación molar L:Mn es menor de 20:1, preferiblemente menor de 12:1.