

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 076**

51 Int. Cl.:

C09D 167/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09D 11/03 (2014.01)

C09D 11/101 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/US2011/066245**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12092034**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11853425 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2658924**

54 Título: **Aditivos para composiciones líquidas curables**

30 Prioridad:

28.12.2010 US 201061427667 P

01.03.2011 US 201161448118 P

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

18.10.2017

73 Titular/es:

DURA CHEMICALS, INC. (100.0%)

2200 Powell Street Ste 450

Emeryville, California 94608, US

72 Inventor/es:

SANTHANAM, RAGHU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 076 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

Aditivos para composiciones líquidas curables

Introducción

5 Las composiciones líquidas secadas al aire se usan en una variedad de aplicaciones tales como pinturas y resinas. El procedimiento de secado al aire típicamente implica la oxidación de la composición y la formación de una red reticulada. La reacción de oxidación puede ayudarse y acelerarse añadiendo un agente de secado/curado a la composición.

10 Una variedad de complejos metálicos se han usado como agentes de secado/curado en composiciones líquidas. Los complejos metálicos típicamente dan coloración a la composición, así que la optimización del agente de curado implica determinar un equilibrio apropiado entre la máxima actividad (por ejemplo, aceleración máxima del procedimiento de secado/curado) y el mínimo impacto en el color del recubrimiento o artículo acabado. Una composición de tinta de impresión secada al aire que comprende una resina, y un complejo de porfirina-hierro, como secante, se describe en el documento JP-2005-154628A.

15 Los complejos de metal de transición contienen un metal de transición y uno o más ligandos quelantes. Los complejos de metales de transición que se usan normalmente como agentes de secado/curado incluyen complejos de cobalto, manganeso y hierro con ligandos que contienen nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre.

El documento JP 2005-154628 A describe una composición de tinta de impresión secada al aire que comprende una resina, tal como una resina alquídica, y un secante que incluye un complejo de porfirina hierro.

Compendio

20 Aspectos de la invención incluyen composiciones líquidas curables como se define en la reivindicación 1, métodos de producción de composiciones de recubrimiento secadas al aire como se define en la reivindicación 9, métodos de oxidación de reactivos como se define en la reivindicación 13 y composiciones secadas al aire como se define en la reivindicación 15.

25 En algunos aspectos, se describen en esta memoria composiciones que comprenden una resina y un secante, en donde el secante comprende un metal de transición y un ligando de porfirina. En algunas realizaciones, la resina es una resina con base alquídica, tal como una resina que comprende un poliéster insaturado preparado a partir de un poliol, un poli(ácido carboxílico) y un ácido graso insaturado. En algunas realizaciones, la resina comprende un poliéster o poliuretano y un medio reticulable. Monómeros que contienen vinilo u otro alqueno son un ejemplo de un medio reticulable adecuado.

30 En algunos aspectos, se describen en esta memoria métodos para formar un recubrimiento, comprendiendo los métodos aplicar a un sustrato una composición que comprende una resina y un secante, en donde el secante comprende un metal de transición y un ligando de porfirina.

En algunos aspectos, se describen en esta memoria métodos para producir una composición secada al aire, comprendiendo los métodos combinar un complejo de metal-porfirina con una resina.

35 En algunos aspectos, se describen en esta memoria métodos para producir una composición secada al aire, comprendiendo los métodos la combinación de: (a) un secante; (b) un poliol; (c) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos) y poliisocianatos; y (d) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos insaturados y monómeros de vinilo reticulables.

40 En algunos aspectos, se describen en esta memoria métodos para producir una composición secada al aire, comprendiendo los métodos la combinación de: (a) un secante; y (b) un componente curable líquido, en donde el componente curable líquido se prepara mediante la reacción de: (a) un poliol; (b) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos) y poliisocianatos; y (c) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos insaturados y monómeros de vinilo reticulables.

45 En algunos aspectos, se describen en esta memoria composiciones que comprenden una mezcla precursora de resina y un complejo de metal-porfirina.

50 En algunos aspectos, se describen en esta memoria composiciones líquidas curables que contienen un secante y una resina con base alquídica o resina termoendurecible. El secante es el componente de la composición líquida que ayuda en el procedimiento de secado, curado, fijación o endurecimiento de la composición. El líquido puede ser cualquier líquido curable, por ejemplo, recubrimientos, tintas y resina termoendurecible. En algunas realizaciones, los secantes de la invención son compuestos de cobalto, vanadio y manganeso activo que son activos como un secante a concentraciones relativamente bajas.

El medio líquido curable puede comprender: a) de 1 a 90% en peso de una resina con base alquídica, que incluye cualquier intervalo en 1 a 90% en peso, por ejemplo de 20 a 80% en peso, de 30 a 70% en peso, etc.; y b) de 0,0001

a 1% en peso de un secante, en donde el secante es un complejo de cobalto, vanadio o manganeso de un ligando dador de nitrógeno tetradentado como se describe en detalle a continuación.

- 5 Una composición para un recubrimiento, resina, tinta o cobertura de suelo, secada al aire, puede comprender: (a) una resina reticulable; y (b) un secante que comprende un metal de transición y un ligando con base de porfirina. En algunas realizaciones la reticulable es una resina con base alquídica. En algunas realizaciones la resina reticulable es una resina termoendurecible. En algunas realizaciones la resina reticulable comprende una emulsión con base alquídica, y la resina reticulable opcionalmente comprende además una dispersión polimérica. En algunas realizaciones la resina reticulable se prepara a partir de un poliol, un poli(ácido carboxílico) o un anhídrido carboxílico, y un agente de reticulado (es decir, compuesto que contiene insaturación). En algunas realizaciones el poliol comprende 2, 3, 4 o 5 grupos hidroxilo, y el ácido carboxílico es un ácido dicarboxílico. En algunas realizaciones el compuesto que contiene insaturación se selecciona de un ácido graso insaturado (es decir, un ácido graso de secado) y un monómero de vinilo. En algunas realizaciones, la composición comprende además uno o más antioxidantes en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso. En algunas realizaciones, la composición comprende además uno o más carboxilatos de metal activo en una cantidad de 0,001 a 5% en peso.
- 10
- 15 En algunos aspectos, se proporciona un método para formar una composición de secado al aire que comprende combinar un secante con una composición reticulable (por ejemplo, una resina tal como una resina termoendurecible o una resina alquídica como se describe anteriormente), en donde el secante comprende un metal de transición y un ligando de porfirina. En algunas realizaciones el método comprende además aplicar la composición de secado al aire a una superficie o a un molde y permitir a la composición curarse. Por consiguiente, en algunas realizaciones,
- 20 se proporciona un método para recubrir una superficie, comprendiendo el método aplicar a la superficie una composición según la descripción de esta memoria.

- Una composición en una superficie puede curarse mediante un método que comprende: (a) poner en contacto una composición que comprende enlaces carbono-carbono insaturados con un secante para formar una composición curable al aire; y (b) exponer la composición curable al aire durante un periodo de tiempo suficiente para permitir el curado. En algunas realizaciones, antes del contacto en (a), el secante se aplica a la superficie, y el contacto se da aplicando la composición que comprende enlaces carbono-carbono insaturados sobre el secante en la superficie (o viceversa). De forma alternativa, en algunas realizaciones, el contacto en (a) se da mezclando la composición que comprende enlaces carbono-carbono insaturados con el secante, y el método comprende además aplicar la composición curable al aire resultante a la superficie.
- 25
- 30 Estos y otros aspectos serán evidentes al experto a la luz de la descripción proporcionada en esta memoria.

Definiciones

- A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en esta memoria tienen el mismo significado que se entiende habitualmente por un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en esta memoria puede usarse también en la práctica o ensayo de la presente invención, los métodos y materiales ilustrativos representativos se describen en esta memoria.
- 35

- Se nota que, como se usa en esta memoria y en las reivindicaciones adjuntadas, las formas singulares “un”, “una”, y “el/la” incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Se nota además que las reivindicaciones pueden redactarse para excluir cualquier elemento opcional. Como tal, esta declaración pretende servir como base de antecedentes para el uso de terminología exclusiva tal como “únicamente”, “solo” y similares, en conexión con la enumeración de elementos de reivindicación, o el uso de una limitación “negativa”.
- 40

- El término “típicamente” se usa a lo largo de la memoria para indicar prácticas comunes de la invención. El término indica que dicha descripción es ilustrativa, aunque (a menos que se indique otra cosa) no necesaria, para los materiales y métodos de la invención. Por consiguiente, el término “típicamente” se interpretaría como “típicamente, aunque no necesariamente”. De forma similar, el término “opcionalmente”, cuando en un material o componente está opcionalmente presente, indica que la invención incluye ejemplos en donde el material o componente está presente, y además incluye ejemplos en donde el material o componente no está presente.
- 45

- El término “recubrimientos” como se usa en esta memoria incluye, sin limitación, lacas, colorantes, barnices, pinturas, imprimaciones y similares. Cualquiera de dichos recubrimientos puede estar basado en disolvente o basado en agua.
- 50

- El término “alquilo” como se usa en esta memoria se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado, no ramificado o cíclico, de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, eicosilo, tetracosilo y similares. Los grupos alquilo preferidos en esta memoria pueden contener 1 a aproximadamente 36, más típicamente 1 a 10, átomos de carbono. El término “alquilo inferior” significa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo presentes en los polímeros descritos en esta memoria pueden estar no sustituidos o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes que incluyen grupos funcionales (por ejemplo, amina, hidroxilo, un grupo olefínico tal como un vinilo o un grupo alilo), o similares. “Alquilo sustituido” se refiere a alquilo
- 55

5 sustituido con uno o más grupos sustituyentes y esto incluye ejemplos en donde se sustituyen dos átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono en un sustituyente alquilo, tal como en un grupo carbonilo (es decir, un grupo alquilo sustituido puede incluir un resto $-C(=O)-$). Otros sustituyentes incluyen halógeno, éter, hidroxilo, grupos funcionales amina, etc. como se define en más detalle a continuación. Los términos “alquilo que contiene heteroátomo” y “heteroalquilo” se refieren a un sustituyente alquilo en que al menos un átomo de carbono está sustituido con un heteroátomo, tal como O, S, P o N, como se describe en más detalle a continuación. Si no se indica de otra forma, los términos “alquilo” y “alquilo inferior” incluyen alquilo o alquilo inferior lineal, ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomo, respectivamente.

10 El término “alquilenilo” como se usa en esta memoria se refiere a una cadena hidrocarbonada, ramificada o no ramificada, saturada difuncional, que contiene de 1 a 50 átomos de carbono. “Alquilenilo inferior” se refiere a uniones alquilenilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, metileno ($-CH_2-$), etileno ($-CH_2CH_2-$), propileno ($-CH_2CH_2CH_2-$), 2-metilpropileno ($-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$), hexileno ($-(CH_2)_6-$) y similares. De forma similar, los términos “alquilenilo”, “alquinileno”, “arileno”, “alcarileno” y “aralquilenilo” se refieren a grupos alquilenilo, alquinileno, arilo, alcarilo y aralquilo, difuncionales (es decir, de unión), respectivamente.

15 El término “alquilenilo” como se usa en esta memoria se refiere a un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico de 2 a aproximadamente 50 átomos de carbono que contiene al menos un doble enlace, tal como etenilo, n-propenilo, isopropenilo, n-butenilo, isobutenilo, octenilo, decenilo, tetradecenilo, hexadecenilo, eicosenilo, tetracosenilo y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquilenilo en esta memoria pueden contener 2 a aproximadamente 36 átomos de carbono, y por ejemplo pueden contener 2 a 12 átomos de carbono. El término “alquilenilo inferior” indica un grupo alquilenilo de 2 a 6 átomos de carbono. El término “alquilenilo sustituido” se refiere a alquilenilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “alquilenilo que contiene heteroátomo” y “heteroalquilenilo” se refiere a alquilenilo en que al menos un átomo de carbono está sustituido con un heteroátomo. Si no se indica otra cosa, los términos “alquilenilo” y “alquilenilo inferior” incluyen alquilenilo y alquilenilo inferior lineal, ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomo, respectivamente. De forma similar, el término “olefina”, como en un “compuesto olefínico” como se usa en esta memoria se refiere a un hidrocarburo mono-insaturado o di-insaturado de 2 a 36 átomos de carbono, en donde en realizaciones preferidas se coloca un doble enlace carbono-carbono entre los 2 átomos de carbono terminales. Los grupos olefínicos preferidos dentro de esta clase se designan a veces en esta memoria como “grupos olefínicos inferiores”, que indica un hidrocarburo que contiene 2 a 18 átomos de carbono que contiene un único doble enlace terminal. Los últimos restos pueden denominarse también “alquilenilo inferior”. En algunos casos, es una parte de un compuesto que contiene silicio. Típicamente, aunque no necesariamente, los compuestos que contienen grupos olefínicos están en una forma líquida durante el uso en los métodos de la descripción.

35 El término “alquinileno” como se usa en esta memoria se refiere a un grupo hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 50 átomos de carbono que contiene al menos un triple enlace, tal como etinilo, n-propinilo, y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquinileno en esta memoria pueden contener 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y dichos grupos pueden además contener 2 a 12 átomos de carbono. El término “alquinileno inferior” indica un grupo alquinileno de 2 a 6 átomos de carbono. El término “alquinileno sustituido” se refiere a alquinileno sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “alquinileno que contiene heteroátomo” y “heteroalquinileno” se refiere a alquinileno en que al menos un átomo de carbono está sustituido con un heteroátomo. Si no se indica otra cosa, los términos “alquinileno” y “alquinileno inferior” incluyen alquinileno y alquinileno inferior lineal, ramificado, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomo, respectivamente.

40 Los términos “alcoxi” y “ariloxi” se refieren a un grupo alquilo y grupo arilo, respectivamente, unidos a través de una unión oxígeno. En algunas realizaciones, el grupo alquilo o arilo se une a través de una unión oxígeno a un elemento que no es carbono, tal como un átomo de silicio. “Alcoxi inferior” indica un grupo alcoxi que contiene 1 a 10, más preferiblemente 1 a 7, átomos de carbono. Los términos “oxialquilenilo” y “oxiarileno” se refiere a grupos alcoxi y ariloxi bifuncionales (es decir, de unión), respectivamente.

45 El término “arilo” como se usa en esta memoria se refiere a una especie aromática que tiene 1 a 3 anillos, aunque típicamente se indica un resto monocíclico o bicíclico, por ejemplo, grupos fenilo o 1- o 2-naftilo. Opcionalmente, estos grupos están sustituidos con 1 a 4, más preferiblemente 1 a 2, sustituyentes tales como los descritos en esta memoria, que incluyen alquilo inferior, alcoxi inferior, hidroxilo, amino y/o nitro. Los grupos arilo pueden contener, por ejemplo, 6 a 50 átomos de carbono, y como un ejemplo adicional, los grupos arilo pueden contener 6 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, los grupos arilo pueden contener un anillo aromático o dos anillos aromáticos condensados o unidos, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, difeniléter, difenilamina, benzofenona y similares. “Arilo sustituido” se refiere a un resto arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos “arilo que contiene heteroátomo” y “heteroarilo” se refieren al sustituyente arilo, en que al menos un átomo de carbono está sustituido con un heteroátomo, como se describirá en más detalle a continuación. Si no se indica otra cosa, el término “arilo” incluye sustituyentes aromáticos no sustituidos, sustituidos y/o que contienen heteroátomo.

50 El término “aralquilo” se refiere a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, y el término “alcarilo” se refiere a un grupo arilo con un sustituyente alquilo, en donde “alquilo” y “arilo” son como se definen anteriormente. En general, los grupos aralquilo y alcarilo en esta memoria contienen 6 a 50 átomos de carbono. Los grupos aralquilo y alcarilo

pueden contener, por ejemplo, 6 a 20 átomos de carbono, y como un ejemplo adicional, dichos grupos pueden contener 6 a 12 átomos de carbono.

El término "amino" indica un grupo amino $-NR_2$ donde R es hidrógeno o un sustituyente alternativo, típicamente alquilo inferior. El término "amino" pretende así incluir amino primario (es decir, NH_2), "alquilamino" (es decir, un grupo amino secundario que contiene un único sustituyente alquilo) y "dialquilamino" (es decir, grupo amino terciario que contiene dos sustituyentes alquilo).

El término "que contiene heteroátomo" como en un "grupo alquilo que contiene heteroátomo" (también denominado un grupo "heteroalquilo") o un "grupo arilo que contiene heteroátomo" (también denominado un grupo "heteroarilo") se refiere a una molécula, unión o sustituyente en que uno o más átomos de carbono están sustituidos con un átomo distinto de carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o silicio, típicamente nitrógeno, oxígeno o azufre. De forma similar, el término "heteroalquilo" se refiere a un sustituyente alquilo que uno que contiene heteroátomo, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que es uno que contiene heteroátomo, los términos "heteroarilo" y "heteroaromático" respectivamente se refieren a sustituyentes "arilo" y "aromático" que son unos que contienen heteroátomo, y similares. Ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen alcoxiarilo, alquilo sustituido con alquilsulfanilo, aminoalquilo N-alquilado, y similares. Ejemplos de sustituyentes heteroarilo incluyen pirrolilo, pirrolidinilo, piridinilo, quinolinilo, indolilo, furilo, pirimidinilo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, etc., y ejemplos de grupos alicíclicos que contienen heteroátomo son pirrolidino, morfolino, piperazino, piperidino, tetrahidrofuranilo, etc.

"Hidrocarbilo" se refiere a radicales hidrocarbilo univalentes que contienen 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, incluyendo 1 a aproximadamente 36 átomos de carbono, incluyendo además 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, e incluyendo además aproximadamente 1 a 12 átomos de carbono, incluyendo especies lineales, ramificadas, saturadas e insaturadas, tales como grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos arilo, y similares. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y el término "hidrocarbilo que contiene heteroátomo" se refiere a hidrocarbilo en que al menos un átomo de carbono está sustituido con un heteroátomo tal como O, N, P, Si o S. A menos que se indique otra cosa, el término "hidrocarbilo" se va a interpretar como que incluye restos hidrocarbilo sustituidos y/o que contienen heteroátomo.

El término "éter" incluye tanto mono como poliéteres y se refiere a grupos que tienen una cadena que contiene carbono y oxígeno y cada una de estas unidades consiste en 2 a 6 carbonos por cada átomo de oxígeno. Ejemplos son dietil y dipropiléteres, polietilenoóxido, polipropilenoóxido, polietilenglicol, polibutenoóxido.

"Halo" o "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo, y normalmente se refiere a sustitución halo por un átomo de hidrógeno en un compuesto orgánico.

Como se usa en esta memoria, el término "perfluoro", tal como un grupo perfluoro, monómero perfluoro, oligómero perfluoro o polímero perfluoro, se refiere a un resto o compuesto en que los átomos de flúor sustituyen los átomos de hidrógeno completamente o casi completamente. En algunas realizaciones de grupos perfluoro, los átomos de hidrógeno entre 1 y 3 carbonos en un extremo o en un sitio de unión terminal (es decir, donde el grupo se une a un sustrato o a otro resto químico) no están sustituidos con átomos flúor. Los grupos perfluoro incluyen además cadenas de policarbono o poliéter que tienen los átomos de hidrógeno sustituidos con átomos de flúor.

Los términos "halocarbilo" y "halocarbono" se refieren a grupos hidrocarbilo (como se definen anteriormente) para los que uno o más radicales hidrógeno están sustituidos con radicales halo. De forma similar, el término "perhalocarbilo" se refiere a grupos hidrocarbilo para los que todos los radicales hidrógeno están sustituidos con radicales halo. Los términos "halocarbilo" y "halocarbono" incluyen perhalocarbilo, y además incluye grupos fluorocarbilo, grupos hidrocarbilo perfluorados, grupos clorocarbilo, grupos hidrocarbilo perclorados, grupos bromocarbilo, grupos hidrocarbilo perbromados, grupos yodocarbilo y grupos hidrocarbilo peryodados. De forma similar, el término haloéter se refiere a un grupo éter en que uno o más radicales hidrógeno están sustituidos con radicales halo, y el término "perhaloéter" se refiere a un éter en que todos los radicales hidrógeno están sustituidos con radicales halo. El término "haloéter" incluye perhaloéteres, a menos que se especifique otra cosa.

Mediante "sustituido" como en "hidrocarbilo sustituido", "alquilo sustituido", "arilo sustituido" y similares, como se alude en algunas de las definiciones mencionadas anteriormente, se entiende que en el hidrocarbilo, alquilo, arilo u otro resto, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) está sustituido con uno o más sustituyentes que no son hidrógeno. Ejemplos de dichos sustituyentes incluyen, sin limitación, grupos funcionales y los restos hidrocarbilo alquilo C_1-C_{24} (que incluye alquilo C_1-C_{18} , que incluye además alquilo C_1-C_{12} , y que incluye además alquilo C_1-C_6), alquenoilo C_2-C_{24} (que incluye alquenoilo C_2-C_{18} , que incluye además alquenoilo C_2-C_{12} , y que incluye además alquenoilo C_2-C_6), alquinilo C_2-C_{24} (que incluye alquinilo C_2-C_{18} , que incluye además alquinilo C_2-C_{12} y que incluye además alquinilo C_2-C_6), arilo C_5-C_{30} (que incluye arilo C_5-C_{20} y que incluye además arilo C_5-C_{12}), y aralquilo C_6-C_{30} (que incluye aralquilo C_6-C_{20} , y que incluye además aralquilo C_6-C_{12}). Por un "grupo funcional" se entiende un grupo que contiene uno o más restos reactivos. Ejemplos de grupos funcionales incluyen halo, hidroxilo, sulfhidrido, alcoxi C_1-C_{24} , alquenoiloxi C_2-C_{24} , alquiniloxi C_2-C_{24} , ariloxi C_5-C_{20} , acilo (que incluye alquil C_2-C_{24} carbonilo (-CO-alquilo) y aril C_6-C_{20} carbonilo (-CO-arilo)), aciloxi (-O-acilo), alcoxi C_2-C_{24} carbonilo (-CO-O-alquilo), ariloxi C_6-C_{20} carbonilo (-CO-O-arilo), halocarbonilo (-CO)-X donde X es halo), alquil C_2-C_{24} carbonato (-O-(CO)-O-alquilo), aril C_6-C_{20} carbonato (-O-(CO)-O-arilo), carboxi (-COOH), carboxilato (-COO-), carbamoilo (-CO-NH₂),

alquil C₁-C₂₄ carbamoilo mono-sustituido (-(CO)-NH(alquilo C₁-C₂₄)), alquilcarbamoilo di-sustituido (-(CO)-N(alquilo C₁-C₂₄)₂), arilcarbamoilo mono-sustituido (-(CO)-NH-arilo), tiocarbamoilo (-(CS)-NH₂), carbamido (-(NH)-(CO)-NH₂), ciano (-C≡N), isociano (-N+≡C-), cianato (-O-C≡N), isocianato (-O-N≡C-), isotiocianato (-S-C≡N), azido (-N=N+=N-), formilo (-(CO)-H), tioformilo (-(CS)-H), amino (-NH₂), amino mono- y di-(alquilo C₁-C₂₄) sustituido, amino mono- y di-(arilo C₅-C₂₀) sustituido, alquilamido C₂-C₂₄ (-NH-(CO)-alquilo), arilamido C₅-C₂₀ (-NH-(CO)-arilo), imino (-CR=NH donde R = hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, arilo C₅-C₂₀, alcarilo C₆-C₂₀, aralquilo C₆-C₂₀, etc.), alquilimino (-CR=N(alquilo), donde R = hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, etc.), arilimino (-CR=N(arilo), donde R = hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, etc.), nitro (-NO₂), nitroso (-NO), sulfo (-SO₂-OH), sulfonato (-SO₂-O-), alquil C₁-C₂₄ sulfanilo (-S-alquilo; también denominado "alquiltio"), arilsulfanilo (-S-arilo; también denominado "ariltio"), alquil C₁-C₂₄ sulfinilo (-(SO)-alquilo), aril C₅-C₂₀ sulfinilo (-(SO)-arilo), alquil C₁-C₂₄ sulfonilo (-SO₂-alquilo), aril C₅-C₂₀ sulfonilo (-SO₂-arilo), fosfono (-P(O)(OH)₂), fosfonato (-P(O)(O-)₂), fosfinato (-P(O)(O-)), fosfo (-PO₂), y fosfino (-PH₂), fosfino mono- y di-(alquil C₁-C₂₄) sustituido, y fosfino mono- y di-(aril C₅-C₂₀) sustituido. Además, los grupos funcionales mencionados anteriormente, pueden, si un grupo particular lo permite, sustituirse adicionalmente con uno o más grupos funcionales adicionales o con uno o más restos hidrocarbilo tales como los enumerados específicamente anteriormente. De forma análoga, los restos hidrocarbilo mencionados anteriormente pueden estar sustituidos adicionalmente con uno o más grupos funcionales o restos hidrocarbilo adicionales tales como los enumerados específicamente.

Cuando el término "sustituido" aparece antes de una lista de posibles grupos sustituidos, se pretende que el término se aplique a cada miembro de ese grupo. Por ejemplo, la frase "alquilo y arilo sustituido" se va a interpretar como "alquilo sustituido y arilo sustituido".

Se apreciará por los expertos en la técnica que muchas de las definiciones anteriores se solapan en alcance y no pretenden ser mutuamente exclusivas. Por consiguiente, cualquier grupo químico particular puede caer dentro de más de una de las definiciones proporcionadas anteriormente.

A menos que se especifique otra cosa, se entiende que la referencia a un átomo incluye isótopos de ese átomo. Por ejemplo, se entiende que la referencia a H incluye 1H, 2H (es decir, D) y 3H (es decir, T), y se entiende que la referencia a C incluye ¹²C y todos los isótopos de carbono (tal como ¹³C).

Descripción detallada

Antes de describirse la presente invención en mayor detalle, tiene que entenderse que la invención no está limitada a realizaciones particulares descritas en esta memoria, por definición puede variar. Tiene que entenderse también que la terminología usada en esta memoria tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no pretende ser limitante.

Cuando se proporciona un intervalo de valores, se va a entender que cada valor que interviene, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior a menos que el contexto dicte claramente otra cosa, entre el límite superior e inferior de ese intervalo y cualquier otro valor indicado o interviniente en ese intervalo indicado, está abarcado por la invención. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden estar incluidos de forma independiente en los intervalos más pequeños y también están abarcados por la invención, sometidos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen a cualquiera o ambos de esos límites incluidos también se incluyen en la invención.

En ciertos aspectos, esta descripción proporciona materiales para preparar composiciones líquidas con curado al aire (es decir, endurecimiento al aire o secado al aire). Dichas composiciones incluyen un secante y un componente curable líquido, tal como una resina. También pueden estar presentes componentes adicionales de las composiciones de curado al aire líquidas, como se describe a continuación. A lo largo de esta descripción, el componente curable líquido puede referirse de forma alternativa y de forma equivalente como un "aglutinante" o simplemente como una "resina".

Las composiciones líquidas curables descritas en esta memoria incluyen un componente curable líquido. En algunas realizaciones, el componente curable líquido es una resina curable. Dichas resinas son compuestos o composiciones que son capaces de formar materiales reticulados por medio de una reacción de curado. En algunas realizaciones el curado de las resinas es un procedimiento oxidativo de manera que el curado se da al aire. Por ejemplo, en algunas realizaciones la reacción de curado implica reticulado de los enlaces dobles o triples carbono-carbono presentes en las resinas. Varios tipos de resinas son adecuadas para las composiciones líquidas curables descritas en este documento, algunas de las cuales se describen a continuación.

En algunas realizaciones, las resinas con base alquídica (también denominadas en esta memoria como "aglutinantes alquídicos") son adecuadas como componentes líquidos curables para las composiciones líquidas curables descritas en esta memoria. Las resinas con base alquídica son poliésteres modificados con ácidos grasos. En algunas realizaciones, los ácidos grasos son ácidos grasos insaturados (es decir, contienen doble(s) enlace(s) carbono-carbono).

En algunas realizaciones, las resinas con base alquídica contienen poliésteres preparados a partir de un poliol, un poli(ácido carboxílico) y un ácido graso. Los polioles adecuados incluyen dioles, trioles y polioles superiores, y se

5 proporcionan ejemplos a continuación. Los poli(ácidos carboxílicos) adecuados incluyen anhídridos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, y poli(ácidos carboxílicos superiores), y también se proporcionan ejemplos a continuación. Los ácidos grasos adecuados incluyen monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y glicéridos superiores, y también se proporcionan ejemplos a continuación. Las combinaciones de dos o más polioles, y/o dos o más poli(ácidos carboxílicos), y/o dos o más ácidos grasos insaturados también pueden usarse en la preparación de resinas con base alquídica adecuadas.

Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen: glicerol, propilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglicol, trimetilopropano, trimetiletano, di-trimetilopropano y 1,6-hexanodiol. También pueden usarse combinaciones de dichos polioles. En algunas realizaciones, el poliol es glicerol.

10 Los poli(ácidos carboxílicos) adecuados para preparar resinas alquídicas incluyen poli(ácidos carboxílicos) aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, además de los correspondientes anhídridos. Los ejemplos típicos de dichos poliácidos incluyen: ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido ftálico y sus análogos regioisoméricos, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido pimérico, ácido sebácico, ácido benzoico, ácido para-butil-terciario-benzoico y ácido tetra-hidroftálico. También pueden usarse combinaciones de dichos poliácidos.

15 Los ácidos grasos de secado adecuados (que incluyen ácidos grasos de semi-secado) incluyen ácidos carboxílicos C₂-C₂₄ conjugados o no conjugados, etilénicamente insaturados, tales como ácidos linoleico, linolénico, oleico, ricinoleico, licánico y eleosteárico o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el ácido graso de secado está en la forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

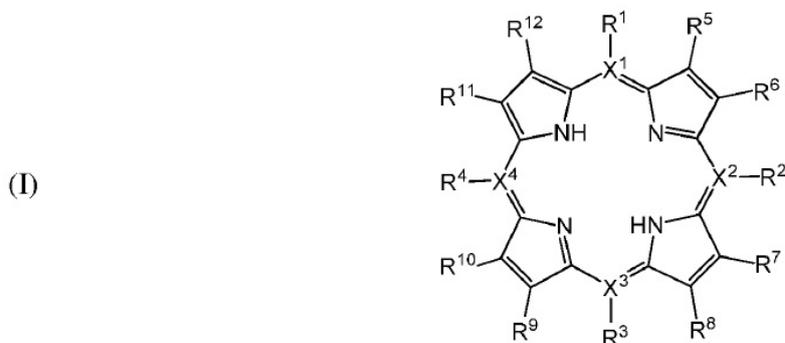
20 De forma alternativa, en algunas realizaciones, las resinas adecuadas como componentes curables líquidos son resinas termoendurecibles que contienen poliésteres insaturados. Dichos poliésteres insaturados pueden prepararse usando ácidos grasos saturados o insaturados, aunque en algunas realizaciones se usan ácidos grasos saturados, y en algunas realizaciones no se usan en absoluto ácidos grasos. En algunas realizaciones, la resina de poliéster insaturado se prepara a partir de un poli(ácido carboxílico) y un poliol, en donde la insaturación (es decir, enlaces dobles o triples carbono-carbono) está presente en cualquiera o ambos componentes. En algunas realizaciones, la resina termoendurecible es un poliéster (preparado a partir de la reacción de condensación de poli(ácidos carboxílicos) y polioles) disuelto en medios orgánicos reticulables adecuados. Los poli(ácidos carboxílicos) y alcoholes polihídricos incluyen los enumerados anteriormente. Los medios orgánicos reticulables incluyen, aunque no están limitados a, monómeros de vinilo tales como estireno (vinilbenceno) y acrilatos (por ejemplo, metacrilato y metilmetacrilato), además de análogos y derivados de los mismos.

30 Además de las resinas sintéticas mencionadas anteriormente, las resinas naturales tales como resinas vegetales y goma lacas pueden usarse también como los componentes curables líquidos de las composiciones descritas en esta memoria. Por ejemplo, las resinas de pino y otras resinas vegetales con base de terpeno son adecuadas.

35 En algunas realizaciones, las composiciones líquidas curables contienen un secante. Se entiende por secante una sustancia que permite y/o acelera el procedimiento de secado de un medio de secado al aire. Los secantes de interés son complejos de metal de transición que contienen ligandos dadores de nitrógeno tetradentado.

El metal de transición de los secantes de interés se selecciona a partir de Co, V y Mn, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el ión cobalto se selecciona de Co(II) y Co(III), el ión vanadio se selecciona de V(II) y V(III), y el ión manganeso se selecciona de Mn(II), Mn(III) y Mn(IV).

40 Los ligandos de los secantes de interés se seleccionan a partir de ligandos de porfirina. Una porfirina es un compuesto que contiene cuatro heterociclos de nitrógeno dispuestos en una estructura cíclica. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los ligandos de porfirina de interés tienen la estructura de Fórmula (I)



En donde:

X¹, X², X³ y X⁴ se seleccionan independientemente de C y N;

5 R^1 - R^{12} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halo, alquilo C_1 - C_{24} , alquenilo C_2 - C_{24} , alquinilo C_2 - C_{24} , arilo C_5 - C_{20} , alcarilo C_6 - C_{24} , aralquilo C_6 - C_{24} , hidroxilo, alcoxi C_1 - C_{24} , alqueniloxi C_2 - C_{24} , alquiniloxi C_2 - C_{24} , ariloxi C_5 - C_{20} , aciloxi, acilo, alcoxi C_2 - C_{24} carbonilo, ariloxi C_6 - C_{20} carbonilo, alquil C_2 - C_{24} carbonilo, aril C_6 - C_{20} carbonilo, halocarbonilo, formilo, tioformilo, alquil C_2 - C_{24} carbonato, aril C_6 - C_{20} carbonato, carboxi, carboxilato, carbamoilo, tiocarbamoilo, carbamato, carbamido, ciano, isociano, cianato, isocianato, isotiocianato, amino, alquil C_2 - C_{24} amido, aril C_6 - C_{20} amido, imino, alquilimino, arilimino, nitro, nitroso, sulfhidrilo, alquil C_1 - C_{24} sulfanilo, aril C_5 - C_{20} sulfanilo, sulfo, sulfino, sulfonilo, fosfino, fosfona y O-fosfona, con la condición de que cuando X^1 , X^2 , X^3 o X^4 sea N, entonces el correspondiente grupo R (R^1 , R^2 , R^3 o R^4 , respectivamente) no esté presente. Cualquiera de dichos grupos puede estar no sustituido o sustituido y puede contener uno o más heteroátomos como sea apropiado (es decir, como la naturaleza química del grupo permita dicha sustitución o heteroátomos). Además, dos grupos adyacentes cualquiera seleccionados a partir de R^1 - R^{12} pueden tomarse juntos para formar un ciclo, en donde dicho ciclo puede ser alifático, aromático, que contiene heteroátomos y/o sustituido como sea apropiado.

15 Por ejemplo, en algunas realizaciones, X^1 , X^2 , X^3 y X^4 son N, y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 no están presentes. En algunas realizaciones, X^1 , X^2 , X^3 y X^4 son C, y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 están presentes. En algunas realizaciones, uno o más de X^1 , X^2 , X^3 y X^4 son C, y uno o más de X^1 , X^2 , X^3 y X^4 son N.

Por ejemplo, R^1 - R^{12} se seleccionan independientemente de:

Hidrógeno;

Halo, que incluye F, Cl, Br y I;

20 Alquilo C_1 - C_{24} , alquenilo C_2 - C_{24} , alquinilo C_2 - C_{24} , arilo C_5 - C_{20} , alcarilo C_6 - C_{24} y aralquilo C_6 - C_{24} , sustituidos o no sustituidos;

Alquilo C_1 - C_{24} , alquenilo C_2 - C_{24} , alquinilo C_2 - C_{24} , arilo C_5 - C_{20} , alcarilo C_6 - C_{24} y aralquilo C_6 - C_{24} , que contienen heteroátomo, sustituidos o no sustituidos;

Hidroxilo;

Alcoxi C_1 - C_{24} , alqueniloxi C_2 - C_{24} , alquiniloxi C_2 - C_{24} , ariloxi C_5 - C_{20} y aciloxi, sustituidos o no sustituidos;

25 Acilo, alcoxi C_2 - C_{24} carbonilo, ariloxi C_6 - C_{20} carbonilo, alquil C_2 - C_{24} carbonilo, aril C_6 - C_{20} carbonilo, halocarbonilo, formilo y tioformilo;

Alquil C_2 - C_{24} carbonato y aril C_6 - C_{20} carbonato;

Carboxi y carboxilato (que incluye alquil C_2 - C_{24} carboxilato y aril C_6 - C_{20} carboxilato);

30 Carbamoilo (que incluye carbamoilo mono-(alquil C_1 - C_{24}) sustituido, carbamoilo di-(alquil C_1 - C_{24}) sustituido, arilcarbamoilo mono-sustituido, y carbamoilo sustituido con alquilo/arilo mezclados) y tiocarbamoilo;

Carbamato (que incluye carbamato mono-(alquil C_1 - C_{24}) sustituido, carbamato di-(alquil C_1 - C_{24}) sustituido, arilcarbamato mono-sustituido y carbamato sustituido con alquilo/arilo mezclados);

Carbamido,

Ciano, isociano, cianato, isocianato e isotiocianato;

35 Amino (que incluye amino mono- y di-(alquil C_1 - C_{24}) sustituido, amino mono- y di-(aril C_5 - C_{20}) sustituido y amino sustituido con alquilo/arilo mezclados);

Alquilamido y aril C_6 - C_{20} amido;

Imino, alquilimino y arilimino;

Nitro;

40 Nitroso;

Sulfhidrilo (que incluye alquil C_1 - C_{24} sulfanilo y aril C_5 - C_{20} sulfanilo);

Sulfo (que incluye alquil C_1 - C_{24} sulfonato y aril C_5 - C_{20} sulfonato);

Sulfino (que incluye alquil C_1 - C_{24} sulfinilo y aril C_5 - C_{20} sulfinilo);

Sulfonilo (que incluye alquil C_1 - C_{24} sulfonilo y aril C_5 - C_{20} sulfonilo);

Fosfino (que incluye fosfinato mono-, di- y tri-(alquil C₁-C₂₄) sustituido, fosfinato mono-, di- y tri-(aril C₅-C₂₀) sustituido, fosfinato sustituido con alquilo/arilo mezclados, y óxidos de fosfina); y

Fosfeno (que incluye fosfonato mono- y di-(alquil C₁-C₂₄) sustituido, fosfonato mono- y di-(aril C₅-C₂₀) sustituido, fosfonato sustituido con alquilo/arilo mezclados y O-fosfonato).

- 5 R¹-R¹² pueden seleccionarse de enoles, cetonas, ésteres, aldehídos, anhídridos y haluros de acilo, éteres, epoxis, fosfónicos, fosfatos, fosfinitos, ésteres de fosfato, imidas, azidas, azoes, nitratos, nitrilos, carbimidas, aziridinas, hidrocilaminas, cetoximas, aldoximas, ésteres de nitrato, enaminas, azoles, imidazoles, pirroles, indoles, purinas, pirimidinas, piperidinas, piridazinas, piridilo y derivados, lineales, cíclicos y aromáticos, oxihaluros, sulfuros, tioéteres, tioésteres, sulfonatos, sulfonilos, tiocianatos, disulfuros, sulfonas, tioamidas, sulfóxidos, isotiocianatos, sulfonamidas, haluros de sulfonilo, tioureatos y ésteres de tiofosfato.
- 10

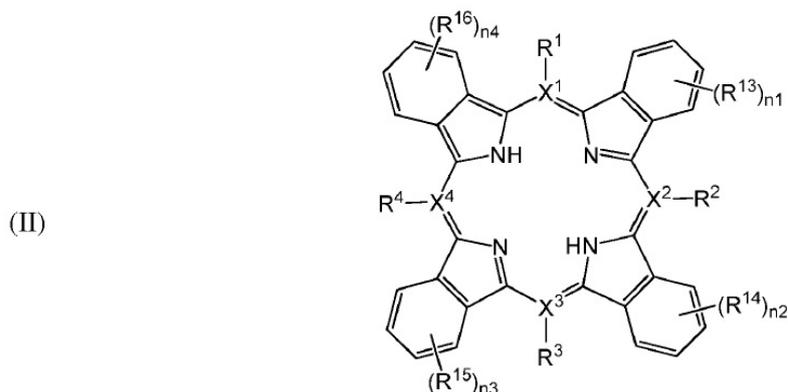
En algunas realizaciones, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ sustituido o no sustituido, alquilo C₁-C₂₄ que contiene heteroátomo sustituido o no sustituido, arilo C₅-C₂₀ sustituido o no sustituido, y heteroarilo C₅-C₂₀ sustituido o no sustituido. Por ejemplo, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y se seleccionan de hidrógeno, fenilo y metoxifenilo.

- 15 En algunas realizaciones, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son iguales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son iguales y son hidrógeno.

En algunas realizaciones, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y son un primer grupo, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son iguales y son un segundo grupo, y los grupos primero y segundo son grupos diferentes.

En algunas realizaciones, X¹, X², X³ y X⁴ son iguales. En otras realizaciones, X¹, X², X³ y X⁴ no son iguales.

- 20 En algunas realizaciones, los ligandos de los secantes de interés tienen la estructura de la Fórmula (II):



En donde:

X¹, X², X³, X⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se definen en la fórmula (I) anterior;

n₁, n₂, n₃ y n₄ se seleccionan independientemente de los números enteros 0, 1, 2, 3 y 4; y

- 25 Cada R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ se selecciona independientemente de los grupos definidos anteriormente para R¹-R¹² en la fórmula (I).

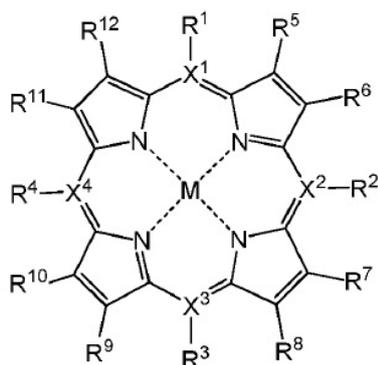
Por ejemplo, en algunas realizaciones, n₁, n₂, n₃ y n₄ son cada uno 0.

- 30 En algunas realizaciones, pueden tomarse juntos pares de sustituyentes seleccionados de R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ para formar ciclos adicionales, en donde dichos ciclos son alifáticos, aromáticos, que contienen heteroátomos y/o sustituidos.

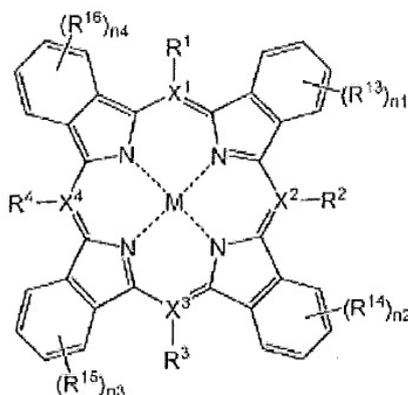
Por ejemplo, en algunas realizaciones, el ligando del secante es ftalocianina, tetrabenzoporfirina, tetraazaporfirina o porfirina.

Por consiguiente, en algunas realizaciones los secantes de interés tienen la estructura de Fórmula (Ia) o (IIa)

(Ia)



(IIa)



En donde:

M se selecciona de Co, V y Mn; y

- 5 n_1 - n_4 , X^1 - X^4 y R^1 - R^{16} son como se describen anteriormente en la Fórmula (I) y la Fórmula (II). Se apreciará que las líneas discontinuas y los dobles enlaces mostrados en las fórmulas en esta memoria se dibujan en ciertas orientaciones aunque no pretenden implicar una posición definida o fija de dichos enlaces. En otras palabras, se pretende que las estructuras de resonancia de las fórmulas dibujadas en esta memoria estén dentro del alcance de la invención.
- 10 Los ligandos de interés incluyen tetraarilporfirinas, diarilporfirinas, tetraalquilporfirinas, dialquilporfirinas, y porfirinas arilo/alquilo mezcladas, además de porfirinas que contienen sustituyentes alquenoilo, sustituyentes alquinilo, sustituyentes que contienen heteroátomo (por ejemplo, heteroarilo) y sustituyentes funcionalizados (por ejemplo, alquilo sustituido con un grupo carboxilo). Ligandos específicos de interés incluyen, aunque no están limitados a:
- 15 ftalocianina; tetrabenzoporfirina; tetraazaporfirina; tetratoliporfirina; porfirina; porfirazina; 5,10,15,20-tetrakisfenilporfirina; 5,10,15,20-tetrakis(4'-metoxifenil)porfirina; dimetiléster de 5-azaproporfirina; bis-porfirina; coproporfirina III; tetrametiléster de coproporfirina III; deuteroporfirina; dimetiléster de deuteroporfirina IX; dimetiléster de diformildeuteroporfirina IX, dodecafenilporfirina; hematoporfirina; hematoporfirina IX; monómero de hematoporfirina; dímero de hematoporfirina; derivado de hematoporfirina; dimetiléster de hematoporfirina IX; dimetiléster de hematoporfirina IX; dimetiléster de mesoporfirina, dimetiléster de mesoporfirina IX; dimetiléster de monoformil-monovinil-deuteroporfirina IX; monohidroxietilvinil-deuteroporfirina; 5,10,15,20-tetra(o-hidroxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetra(m-hidroxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(m-hidroxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetra(p-hidroxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(3-metoxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(3,4-dimetoxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dimetoxifenil)porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(3,4,5-trimetoxifenil)porfirina; 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-5,10,15,20-tetrafenilporfirina; fotofrina; porfirina c; protoporfirina; protoporfirina IX; dimetiléster de protoporfirina; dimetiléster de protoporfirina IX; yoduro de protoporfirina propilaminoetilformamida; protoporfirina N,N-dimetilaminopropilformamida; yoduro de protoporfirina propilaminopropilformamida; protoporfirina butilformamida; protoporfirina N⁻dimetilamino-formamida; protoporfirina formamida; safirina 13,12,13,22-tetraetil-2,7,18,23-tetrametilsafirina-8,17-dipropanol; safirina 2 3,12,13,22-tetraetil-2,7,18,23-tetrametilsafirina-8-monoglicósido; safirina 3; meso-tetra-(4-N-carboxifenil)-porfirina; tetra-(3-metoxifenil)-porfirina; tetra-(3-metoxi-2,4-difluorofenil)-porfirina; 5,10,15,20-tetrakis(4-N-metilpiridil)porfirina; tetracloruro de meso-tetra-(4-N-metilpiridil)porfirina; meso-tetra(4-N-metilpiridil)porfirina; meso-tetra-(3-N-metilpiridil)-porfirina; meso-tetra-(2-N-metilpiridil)porfirina; tetra-(4-NNN-trimetilanilinio)porfirina; tetracloruro de meso-tetra-(4-NNN⁻-trimetilamino-fenil)porfirina, tetra-naftaloporfirina; 5,10,15,20-tetrafenilporfirina; tetrafenilporfirina; meso-tetra-(4-N-sulfonatofenil)-porfirina; tetrasulfonato de tetrafenilporfirina; meso-tetra-(4-sulfonatofenil)porfirina; tetra-(4-sulfonatofenil)porfirina; sulfonato de tetrafenilporfirina;

meso-tetra-(4-sulfonatofenil)porfina; tetrakis-(4-sulfonatofenil)porfirina; meso-tetra(4-sulfonatofenil)porfina; meso-(4-sulfonatofenil)porfina; meso-tetra-(4-sulfonatofenil)porfina; tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina; meso-tetra-(4-N-trimetilanilinio)-porfina; uroporfirina; uroporfirina I; uroporfirina IX; y uroporfirina III. En algunas realizaciones, las porfirinas derivadas de forma natural son adecuadas, tales como los ligandos de porfirina encontrados en hemo o clorofila. Ligandos específicos adicionales y métodos para su preparación pueden encontrarse en la bibliografía relevante, tal como Kadish et al., Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, and Materials (World Scientific, 2010), cuyos contenidos se incorporan por referencia.

En algunas realizaciones, las composiciones (es decir, medios curables líquidos) de interés contienen un secante, un componente curable líquido tal como una resina, y componentes adicionales opcionales como se describe a continuación.

En algunas realizaciones, el secante está presente en el medio curable líquido de 0,00001 a 1% en p/p, o de 0,0001 a 1% en p/p, o de 0,001 a 0,8% en p/p, o de 0,002 a 0,7% en p/p. En algunas realizaciones, el secante está presente en una cantidad de aproximadamente 0,0001% en peso o más, o aproximadamente 0,001% en peso o más, o aproximadamente 0,001% en peso o más, o aproximadamente 0,01% en peso o más, o aproximadamente 0,1% en peso o más, o aproximadamente 1% en peso o más. En algunas realizaciones, el secante está presente en una cantidad de aproximadamente 1% en peso o menos, o aproximadamente 0,01% en peso o menos, o aproximadamente 0,001% en peso o menos, o aproximadamente 0,0001% en peso o menos. Cualquiera de los secantes descritos en esta memoria, además de combinaciones de ellos, puede usarse.

En algunas realizaciones, el componente curable líquido está presente en una cantidad de 1 a 90% en peso o más, o de 2 a 80% en peso, o de 3 a 70% en peso. En algunas realizaciones, el componente curable líquido está presente en una cantidad de aproximadamente 1% en peso o más, o aproximadamente 2% en peso o más, o aproximadamente 5% en peso o más, o aproximadamente 10% en peso o más, o aproximadamente 25% en peso o más, o aproximadamente 50% en peso o más, o aproximadamente 75% en peso o más. En algunas realizaciones, el componente curable líquido está presente en una cantidad de aproximadamente 90% en peso o menos, o aproximadamente 80% en peso o menos, o aproximadamente 75% en peso o menos, o aproximadamente 50% en peso o menos. Cualquiera de las resinas descritas en esta memoria, además de combinaciones de ellas, pueden usarse como el componente curable líquido.

En algunas realizaciones, el componente curable líquido contiene dobles o triples enlaces carbono-carbono y está presente en una cantidad tal que la composición contiene aproximadamente 2% en moles o más (por ejemplo, 3% en moles, o 4% en moles, o 5% en moles, o 5% en moles o más) de un compuesto insaturado.

En algunas realizaciones, las composiciones incluyen un aglutinante con base alquídica (es decir, resina alquídica) además de un compuesto o composición aglutinante adicional. Por ejemplo, un aglutinante de poliacrilato y/o de poliuretano son adecuados como aglutinantes adicionales. Así, en algunas realizaciones, las composiciones de interés contienen: 1) un aglutinante con base alquídica; y 2) un aglutinante de poliacrilato y/o de poliuretano.

En algunas realizaciones, los secantes descritos en esta memoria son útiles en la preparación de composiciones adecuadas para aplicaciones de recubrimiento tales como tintas, pinturas, barnices o colorantes de madera, coberturas de suelo de linóleo, y otros recubrimientos, además de aplicaciones de volumen (es decir, no recubrimientos) que usan las resinas descritas en esta memoria. Como se describe anteriormente, dichas composiciones incluyen resinas con base alquídica además de resinas con base no alquídica. En algunas realizaciones, los secantes descritos en esta memoria pueden usarse en materiales (por ejemplo, pinturas/tintas/imprimación/etc.) que contienen resinas con base no alquídica que contienen 2% o más de dobles o triples enlaces carbono-carbono (es decir, compuestos insaturados). En algunas realizaciones, los secantes descritos en esta memoria pueden usarse en curado inducido por peróxido de resinas termoendurecibles. En algunas realizaciones, las pinturas, tintas, etc. contienen aceites/ácidos insaturados como agente de reticulado, como se describe en esta memoria.

Como se menciona, en algunas realizaciones, las composiciones (es decir, medios curables líquidos) descritas en esta memoria son útiles como tintas, resinas, recubrimientos, resinas termoendurecibles, coberturas de suelos de linóleo, pinturas, etc. En dichas realizaciones, las composiciones de interés pueden contener además otros materiales, que incluyen materiales adicionales que están presentes de manera que el artículo acabado (es decir, la composición seca) cumple las propiedades deseadas. Estos materiales incluyen, aunque no están limitados a colorantes, pigmento, anti-corrosivos, y/o pigmento extensor y/o un tinte. Además, los componentes adicionales incluyen tensioactivos, emulgentes, anti-oxidantes, otros secantes (no con base de metal de transición o porfirina), plastificadores, agentes de control superficial, agentes anti-efecto luaré, agentes desespumantes, agentes de control reológico, carbonatos de metal activo, ligandos que contienen nitrógeno, aglutinantes, cargas, agentes anti-reflejantes, diluyentes y agentes de templado y/o unos absorbentes de luz ultravioleta. El uso de dichos materiales dependerá, por supuesto, de la aplicación prevista. Detalles adicionales respecto a dichos materiales se proporcionan a continuación, aunque se pretende que sean meramente representativos y no exhaustivos.

En algunas realizaciones, las composiciones pueden usarse como una tinta, en donde el término "tinta" se refiere a un líquido que proporciona color a una superficie cuando se aplica a la superficie. En algunas realizaciones, una tinta

se absorbe en el material al que se aplica, y por lo tanto no forma una capa de recubrimiento (como es típico para las pinturas). En algunas realizaciones, una tinta adecuada contiene un secante y un barniz de resina alquídica modificado con ácidos grasos insaturados como se define anteriormente. Ese medio curable líquido puede actuar como un componente vehículo de la tinta. Dichas tintas incluyen, aunque no están limitadas a, una tinta de placa metálica, tinta litográfica, tinta de impresión en relieve, tinta de pantalla o tinta de sobreimpresión offset. Componentes adicionales usados normalmente en tintas pueden estar presentes, tales como disolventes, pigmentos, tintes, resinas adicionales, lubricantes, agentes de solubilizado, tensioactivos, materia particulada, material fluorescente y otros materiales. Ejemplos de tintes incluyen tintes orgánicos tales como tintes de acridina, tintes de antraquinona, tintes de arilmetano, tintes azo, tintes de diazonio, tintes nitro, tintes nitrosos, tintes de ftalocianina, tintes de quinona-imina, tintes de tiazol, tintes de xanteno y similares. En algunas realizaciones, el tinte está presente en la tinta en una cantidad que oscila de 0,01 a 50% en peso, tal como 30% en peso o menos, o 10% en peso o menos, o 5% en peso o menos o 1% en peso o menos.

Como se usa en esta memoria, el término "pintura" se refiere a una composición líquida que forma una película coloreada cuando se aplica a una superficie. Cuando las composiciones descritas en esta memoria se usan como una pintura, la pintura puede contener (además de los componentes de las composiciones curables líquidas como se describe en esta memoria, por ejemplo, un secante, un aglutinante, etc.) uno o más de: pigmentos; tintes; disolventes; modificadores de tensión superficial; modificadores de reología; estabilizantes; aglutinantes; modificadores de la propiedad de anti-congelación; controladores de espumado; controladores de descamado; espesantes; emulgentes; modificadores de textura; promotores de adhesión; antioxidantes; estabilizantes de UV; igualadores (agentes de desabrillantado); biocidas; y otros materiales. En algunas realizaciones, la pintura es una pintura con base de aceite y es una composición curable líquida que comprende: un secante como se describe en esta memoria; un pigmento; y una resina curable como se describe en esta memoria. En algunas de dichas realizaciones, la pintura comprende además un disolvente. En algunas realizaciones, la pintura además comprende uno o más componentes adicionales seleccionados de los enumerados en esta memoria. En algunas realizaciones, se proporciona en esta memoria un método para pintar una superficie, comprendiendo el método aplicar una pintura (que tiene una composición según esta descripción) a una superficie y permitir que la pintura cure.

Ejemplos de pigmentos que pueden usarse en las pinturas de interés incluyen compuestos metálicos tales como óxidos (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cobalto, óxido de aluminio, óxido de plomo, óxido de hierro, óxido de manganeso, mezclas de los mismos, etc.), cromatos (por ejemplo, cromato de bario, cromato de estroncio, cromato de plomo, mezclas de los mismos, etc.), silicatos (por ejemplo, silicato de cobre y calcio, aluminosilicatos, mezclas de los mismos, etc.), sulfuros y sulfatos (por ejemplo, sulfuro de cadmio, sulfuro de arsénico, sulfato de plomo, combinaciones de los mismos, etc.), nitritos (por ejemplo, cobaltinitrito de potasio, etc.), carbonatos (por ejemplo, carbonato de calcio), complejos metálicos (por ejemplo, acetato de cobre, hexacianoferrato de hierro, carbonato de cobre, acetoarsenito de cobre, ftalocianina de cobre, azo níquel amarillo, etc.), además de hidratos, hidratos parciales, formas dopadas y combinaciones de los mismos. Ejemplos adicionales incluyen materiales tales como negro de carbón, tiza, blanco de España, baritina, sílice, mica, caolín, talco, polvo de mármol, talco y similares. Se conocen ejemplos adicionales de pigmentos y pueden usarse como se describe en esta memoria. La cantidad de pigmento presente en la pintura variará dependiendo del uso previsto y la composición de la pintura. En algunas realizaciones el pigmento estará presente en una cantidad de 1 a 50% en peso, tal como entre 5 y 40, o entre 5 y 30, o entre 10 y 30% en peso. En algunas realizaciones, el pigmento está presente en aproximadamente 1% en peso o más, o aproximadamente 5% en peso o más, o aproximadamente 10% en peso o más, o aproximadamente 20% en peso o más, o aproximadamente 30% o más, o aproximadamente 40% en peso o más. En algunas realizaciones, el pigmento está presente en aproximadamente 30% en peso o menos, o aproximadamente 20% en peso o menos, o aproximadamente 10% en peso o menos, o aproximadamente 5% en peso o menos, o aproximadamente 1% en peso o menos. La cantidad de pigmento puede expresarse también respecto a la cantidad de aglutinante. Por ejemplo, la concentración en volumen de pigmento (CVP) es igual al volumen de pigmento solo dividido por el volumen total de pigmento y aglutinante juntos. Los valores de CVP adecuados pueden estar en el intervalo de 0,1-0,8, tal como entre 0,2-0,8, o entre 0,3-0,8, o entre 0,4-0,8, o entre 0,1-0,4, o entre 0,2-0,4.

Ejemplos de antioxidantes incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos, y antioxidantes de amina, y antioxidantes tales como los vendidos por Mayzo, Inc. (Suwanee, Georgia), que incluyen fosfitos (Benefos®) compuestos orgánicos (productos BNX®, productos BLS®), y similares. En algunas realizaciones, las composiciones contienen uno o más antioxidantes en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso, tal como en una cantidad de aproximadamente 0,001 o más, o aproximadamente 0,01 o más, o aproximadamente 0,1 o más, o aproximadamente 0,2 o más, o aproximadamente 0,3 o más, o aproximadamente 0,4% en peso o más.

Opcionalmente, las composiciones pueden contener además un dispersante/emulgente. Los ejemplos incluyen laurilsulfato sódico, dodecibencenosulfonato sódico, dioctilsulfosuccinato, polioxietilenaureiléter-sulfato sódico, dodecildifenilóxido-disulfonato sódico y otros derivados de difenilsulfonato, y tensioactivos fabricados por Rohm & Haas bajo la marca comercial OROTAN® (por ejemplo, 1124, 1288, 731 DP y 850). Estos materiales pueden servir también como estabilizantes y modificadores de tensión superficial, entre otras funciones. Los dispersantes/emulgentes pueden estar presentes en cualquier cantidad adecuada, tal como entre 0,0001 y 10% en peso.

- Opcionalmente, las composiciones pueden contener además un disolvente. Disolventes orgánicos adecuados, que diluyen las resinas de secado al aire tales como alquidos, encuentran uso en las composiciones de interés y pueden incluir, aunque no están limitados a: hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, éteres de alcohol y ésteres de alcohol. Los ejemplos incluyen aguarrás, trementina mineral, tolueno, metiletilcetona, metilisobutilcetona, xilenos, butilacetato, acetato de 1-metoxi-2-propilo y similares. Los vehículos inorgánicos, concretamente acuosos, contienen la resina en forma de una emulsión formada a partir de un emulgente adecuado, y estos también son adecuados. Las combinaciones de disolventes también son adecuadas. Los disolventes pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad que oscila de 5-50% en peso, o entre 5-30% en peso, tal como aproximadamente 5 o más, o aproximadamente 10 o más, o aproximadamente 20 o más, o aproximadamente 30% en peso o más.
- 5
- 10 En algunas realizaciones, las composiciones de interés contienen además uno o más compuestos carboxilato de metal activo. Por ejemplo, el metal activo puede seleccionarse de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, metales de tierras raras y otros metales activos. Por ejemplo, el carboxilato de metal activo puede seleccionarse de un carboxilato de Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Cu, V, Co, Mn, Fe, Zn, Cr, Ni, Ag, Hf, Ce, La, Pr, Nd, Pm, Al, Sn, Pb y Bi. En algunas realizaciones, cuando está presente, el carboxilato de metal activo estará
- 15 presente en las composiciones de la invención en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, tal como en una cantidad de aproximadamente 0,001 o más, o aproximadamente 0,01 o más, o aproximadamente 0,1 o más, o aproximadamente 1,0 o más, o aproximadamente 2 o más, o aproximadamente 3 o más, o aproximadamente 4% en peso o más.
- En algunas realizaciones, las composiciones contienen además uno o más ligandos con base de nitrógeno adicionales en una cantidad de 0,01 a 1% en peso. Dichos ligandos con base de nitrógeno adicionales pueden ser
- 20 aromáticos o alifáticos y pueden ser monodentados, bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados.
- En algunas realizaciones, las composiciones descritas en esta memoria contienen además uno o más compuestos generadores de radicales tales como peróxidos y similares. Dichos compuestos generadores de radicales ayudan al procedimiento de curado iniciando la polimerización de grupos insaturados reactivos presentes en las
- 25 composiciones. El compuesto generador de radicales puede estar presente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, tal como en una cantidad de 0,01% en peso o más, o 0,1% en peso o más, o 1,0% en peso o más, o 2% en peso o más, o 3% en peso o más, o 4% en peso o más, o 5% en peso o más. Ejemplos de compuestos que generan radicales incluyen azobisisobutironitrilo (AIBN) y peróxido de benzoilo (BPO).
- 30 Cuando las composiciones descritas en esta memoria se usan como una cobertura de suelo de linóleo, la cobertura de suelo puede contener además resinas, cargas minerales, corcho y productos de madera adicionales tales como polvo de corcho y harina de madera, y otros materiales.
- La preparación de las composiciones de la invención puede llevarse a cabo de cualquier manera conveniente y apropiada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el secante se añade durante la producción de la resina. De forma
- 35 alternativa, en algunas realizaciones, el secante se añade a la resina después de que la resina se ha preparado pero antes del uso de la composición como un medio curable líquido (por ejemplo, como una resina, recubrimiento, tinta, resina termoendurecible, cobertura de suelo de linóleo, etc.). Por ejemplo, en algunas realizaciones, un secante se añade a una resina como se describe en esta memoria para proporcionar un medio curable líquido, y el medio curable líquido se almacena durante un periodo de tiempo (por ejemplo, varios minutos al aire, o varias horas, días, semanas o meses en un recipiente cerrado), antes de aplicarse a un molde o a una superficie como un
- 40 recubrimiento. El secante puede añadirse también a la composición justo antes del uso de la composición.
- En algunas realizaciones, el secante puede disolverse parcial o completamente en la resina alquídica, emulsión, etc. En dichas realizaciones, una vez que se prepara el medio curable líquido se usa en la aplicación deseada como una única composición.
- 45 En algunas realizaciones, el secante y el componente curable líquido puede aplicarse a una superficie o molde como dos disoluciones separadas y dejarse mezclar o entrar en contacto la una con la otra in situ. Por ejemplo, una disolución que contiene un secante y una disolución que contiene una resina pueden aplicarse de forma secuencial (en cualquier orden) a una superficie de manera que cada disolución aplicada forma un recubrimiento fino. Cuando los dos recubrimientos están en contacto, el secante ayuda al curado de la capa de recubrimiento de resina.
- 50 En algunas realizaciones, se proporciona en esta memoria una superficie pintada, en donde la pintura es una composición según esta descripción. Las superficies que pueden servir como un sustrato para las composiciones de interés (por ejemplo, pinturas, tintas, resinas, etc.) pueden ser planas, curvadas, suaves, rugosas, porosas, no porosas, o cualquier combinación de las mismas. El sustrato puede estar hecho de madera (por ejemplo, suelos, paredes, esculturas, etc.), polímeros sintéticos, metales (por ejemplo, paneles de la carrocería del automóvil, cascos de bote, etc.), tejido (por ejemplo, lona, tela vaquera, etc.), cerámica (por ejemplo, alfarería, fibra de vidrio, etc.),
- 55 compuestos (por ejemplo, fibras de carbono reforzadas, etc.), y combinaciones de los mismos.

Además de usar los secantes de interés en composiciones adecuadas como pinturas, tintas, recubrimientos de suelo, barnices, etc., en algunas realizaciones, los secantes descritos en esta memoria pueden usarse como un catalizador oxidativo. Por ejemplo, los secantes pueden usarse en métodos que emplean un catalizador oxidativo

para curar, reformar, transformar, o alterar de otra forma uno o más reactivos. En algunas de dichas realizaciones, uno o más de los secantes descritos en esta memoria es/son el(los) único(s) catalizador(es) oxidativo(s) presente(s) y empleado(s) en el método. En otras de dichas realizaciones, los secantes descritos en esta memoria se usan en conjunto con otros catalizadores oxidativos. Así, en algunas realizaciones, un secante de interés se usa junto con, 5
opcionalmente, una cantidad de un catalizador oxidativo conocido en la técnica (denominado en esta memoria como un “catalizador oxidativo tradicional”). Ejemplos de catalizadores oxidativos tradicionales incluyen sales de cobalto orgánicas e inorgánicas. En algunas realizaciones, el uso de un secante de interés permite el uso de menos del catalizador oxidativo tradicional en comparación a cuando el catalizador oxidativo tradicional se usa solo. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el uso de un secante de interés permite el uso de 90% menos o 75% menos, o 10
50% menos, o 25% menos de un catalizador oxidativo tradicional en comparación a cuando el catalizador oxidativo tradicional se usa solo.

Como se menciona, otras aplicaciones son adecuadas para los secantes descritos en esta memoria, incluyendo aplicaciones donde el secante actúa como un catalizador de oxidación. En algunas de dichas realizaciones, los secantes pueden usarse en la oxidación de compuestos orgánicos, por ejemplo para preparar ácidos orgánicos. En algunas realizaciones, entonces, se proporciona un método para oxidar un compuesto orgánico que comprende 15
combinar el compuesto orgánico con un compuesto secante como se describe en esta memoria. En algunas realizaciones, el producto del método es un ácido orgánico. En algunas realizaciones se proporciona una composición que comprende un secante de interés y un compuesto orgánico adecuado para la oxidación. Por ejemplo, un secante de interés puede usarse (y puede sustituir un catalizador tal como acetato de cobalto o similar) en la oxidación de compuestos aromáticos a ácidos aromáticos, tal como la oxidación de xilenos para formar ácidos tereftálicos, o la oxidación de tolueno para formar ácido benzoico. La reacción puede hacerse en disolvente o sin un disolvente, según sea apropiado. 20

En algunas realizaciones, los secantes de interés son útiles en la sustitución de catalizadores oxidativos tradicionales, tales como en particular catalizadores de cobalto tradicionales, en las reacciones que usan dichos catalizadores. 25

Otras aplicaciones de los materiales y métodos de la invención serán evidentes para el experto en base a la descripción proporcionada en esta memoria.

En las realizaciones descritas anteriormente, se proporcionan una o más ventajas por el uso de secantes de interés en vez de un catalizador oxidativo tradicional. Por ejemplo, en algunas realizaciones los secantes de interés se usan en menos cantidad en comparación con los procedimientos que usan catalizadores oxidativos tradicionales. En algunas realizaciones, dado un método que usa tradicionalmente una cierta cantidad de un catalizador oxidativo tradicional, un método similar puede usar hasta 20% menos, o hasta 30% menos, o 40% menos, o 50% menos, o 30
60% menos, o 70% menos, o 80% menos, o más de 80% menos (comparando peso con peso) de un catalizador secante descrito en esta memoria.

En algunas realizaciones, una ventaja de usar los secantes descritos en esta memoria es que dichos materiales son menos carcinogénicos y/o tóxicos (para animales, plantas, el medio ambiente, etc.) en comparación con los catalizadores oxidativos tradicionales. En algunas realizaciones, la reducida toxicidad y/o carcinogenicidad deriva de la toxicidad inherente del secante en comparación con los catalizadores oxidativos tradicionales. En algunas realizaciones, la reducida toxicidad y/o carcinogenicidad deriva de la menor cantidad de material que se necesita cuando se usa un secante descrito en esta memoria en comparación con un catalizador tradicional. En algunas realizaciones, ambos de estos factores son importantes para reducir la toxicidad/carcinogenicidad. 40

Como será evidente para los expertos en la técnica al leer esta descripción, cada una de las realizaciones individuales descritas e ilustradas en esta memoria tiene componentes discretos y características que pueden separarse fácilmente o combinarse con las características de cualquiera de las demás diversas realizaciones sin separarse del alcance de la presente invención. Cualquier método enumerado puede llevarse a cabo en el orden de sucesos enumerados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible. 45

EJEMPLOS

En los ejemplos que siguen, se han hecho esfuerzos para asegurar la exactitud con respecto a los números usados (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.) aunque debería responderse de algunos errores y desviaciones experimentales. A menos que se indique otra cosa, las partes son partes en peso, el peso molecular es peso molecular promedio en peso, la temperatura es en grados Centígrados, y la presión es a o cerca de atmosférica. 50

Materiales. 2-Etilhexanoato de cobalto (II) a concentración de metal conocida de 10% se usó como una referencia. 5,10,15,20-*tetrakis*fenilporfirina y 5,10,15,20-*tetrakis*(4'-metoxifenil)porfirina se compraron de proveedores químicos. Las metaloporfirinas de cobalto, hierro y manganeso se hicieron adaptando métodos de bibliografía conocidos, y los compuestos se disolvieron en disolventes hidrocarbonados adecuados para usar en recubrimientos, tintas y resinas termoendurecibles. 55

Ejemplo 1

Preparación de secantes

5 Preparación de carboxilato de manganeso. El carboxilato de manganeso se hizo mediante reacción, durante varias horas, de una sal de manganeso inorgánica adecuada con un ligero exceso de ácidos carboxílicos en una atmósfera de nitrógeno en un disolvente hidrocarbonado. Cuando la reacción se completó (3 a 24 horas), evidenciado por la no presencia de la sal de manganeso, el sub-producto se eliminó. El producto seco se diluyó a una concentración de metal de 10%.

En un ejemplo específico, se usaron óxido de manganeso (II) (65,5 g), ácido 2-etilhexanoico (288,2 g), ácido acético al 80% (13,9 g) y un disolvente hidrocarbonado (147 g) según el procedimiento.

10 En otro ejemplo, se usaron MnO (70,26 kg (154,9 lbs)), ácido 2-etilhexanoico (264,31 kg (582,7 lbs)), aguarrás (79,20 kg (174,6 lbs)), ácido fórmico al 90% (1,18 kg (2,6 lbs)), agua (5,03 kg (11,1 lbs)), y fosfato ácido de amilo (56,24 kg (124,0 lbs)) según un procedimiento similar. Los reactivos se cargaron a un reactor y se calentó a 104,44-110°C (220-230°F) durante 2 horas. El agua se eliminó por calentamiento a 148,88-162,77°C (300-325°F) durante 3 horas. La reacción se enfrió a aproximadamente 65,55-71,11°C (150-160°F) y se ajustó a una concentración de metal de 12%. El producto se filtró por pureza.

15 Preparación de un conjugado de porfirina-metal. Se mezcló una porfirina (5,10,15,20-tetrakisfenilporfirina, 1,118%) en una combinación de disolventes hidrocarbonados e hidroxilados. A esta mezcla se añadió el carboxilato de manganeso (1%). La mezcla se hizo reaccionar a 140-180°C (284-356°F) durante entre 0,25 y 24 horas. La reacción se monitorizó por cromatografía en capa fina (usando diclorometano como eluyente) y/o cromatografía UV/visible. La TLC monitoriza la pérdida de la porfirina en base libre y la formación de la porfirina metalada. La cromatografía UV/visible monitoriza el desplazamiento de las bandas de Soret y el colapso de las bandas Q.

20 Diferentes disolventes pueden usarse para solubilizar el carboxilato metálico y la porfirina en base libre. Para el procedimiento anterior, se usaron disolventes hidrocarbonados e hidroxilados por el área de aplicación para el producto final. Además, este método de metalación puede usarse para diferentes sales metálicas y porfirinas en base libre. Los cambios en las relaciones molares de la sal metálica y la porfirina en base libre afecta al tiempo de procedimiento y el rendimiento de producto final.

Ejemplo 2

Tiempos de secado de los recubrimientos

30 Las mezclas de recubrimiento se prepararon usando materiales preparados según los procedimientos en el Ejemplo 1. Las velocidades de adición, disolución de metal al 10% de 2-etilhexanoato de cobalto o disolución de metal al 0,1% de Mn-5,10,15,20-tetrakisfenilporfirina (MPP), están entre 0,05% y 0,8% en p/p. Las formulaciones se prepararon usando pinturas blancas, con base de disolvente y agua, alquidos, emulsiones alquídicas y materiales modificadas de poliuretano. Los carboxilatos metálicos se añadieron a las composiciones de ensayo bajo agitación y se mezclaron completamente durante un mínimo de 15 minutos.

35 Ensayo de secado. Los recubrimientos de ensayo se aplicaron a portaobjetos usando cubos aplicadores para dar una película húmeda de espesor aplicable al área de aplicación del recubrimiento de ensayo. Para los propósitos de estos ensayos el intervalo de espesor de la película húmeda fue de 37 a 200 micras, con la mayoría a 100 o 150 micras. Las diferentes etapas de secado se determinaron usando grabadores de secado Beck Koller durante un periodo de tiempo fijo bajo condiciones controladas de temperatura y humedad constante.

40 Ensayo de color. Para medir el cambio en el color de la película los sustratos ensayados se aplicaron a tarjetas de color preparadas (al mismo espesor de película húmeda que se usó para el ensayo de secado). Las películas se dejaron secar toda la noche en la oscuridad. Usando un colorímetro se grabaron los valores La^*b^* . Las películas secas se dejaron en la oscuridad bajo condiciones controladas de temperatura y humedad constante durante un mínimo de 4 semanas. Después de este tiempo los valores La^*b^* se volvieron a medir y el cambio desde los valores iniciales se calculó.

45 El procedimiento anterior se repitió un número de veces. En cada repetición los tiempos de secado se midieron para los recubrimientos que contenían MPP y los recubrimientos que contenían referencia de Co. La Tabla 1 posterior proporciona la comparación de los datos de tiempo de secado (h). Los datos se obtuvieron representando el procedimiento de secado como cuatro fases distintas (BK1, BK2, BK3 y BK4). Los carboxilatos de calcio y zirconio estuvieron presentes en las mezclas como co-secantes. Adicionalmente, el color medido La^*b^* de la película de pintura se muestra antes y después del envejecimiento.

50

ES 2 638 076 T3

Tabla 1. Comparaciones de tiempo de secado y color para recubrimientos coloreados

Ejemplo		Tiempo de secado (h)				L	a*	b*
		BK1	BK2	BK3	BK4	Antes/después	Antes/después	Antes/después
1	Co	0,6	2,0	3,1	7,1	95,56/94,32	-1,01/-0,61	5,26/9,82
	MPP	0,9	2,3	2,75	3,55	96,56/96,65	-0,59/-0,79	4,60/5,31
2	Co	1,6	2,5	4	5,4	95,56/94,32	-1,01/-0,61	5,26/9,82
	MPP	1,6	2,8	3	4,3	95,75/96,31	-0,71/-0,93	3,10/4,30
3	Co	0,9	2,4	4,9	13,1	94,93/94,00	-1,11/-0,89	3,51/7,60
	MPP	1,2	2,7	3,6	9,2	94,73/94,51	-1,17/-1,24	1,31/2,67
4	Co	1,0	2,7	6,4	19,5	93,83/91,71	-1,75/-0,19	5,58/11,15
	MPP	1	1,8	2	4,7	94,75/94,64	-1,10/-0,34	4,43/5,15
5	Co	1,4	4,3	12,3	17,9	97,29/95,96	-1,28/-0,81	4,62/8,94
	MPP	1,7	5,3	6,6	9,7	97,13/97,16	-0,67/-1,3	3,47/4,79
6	Co	1,4	4,5	13,8	24,1	97,11/95,77	-1,31/-0,62	4,76/9,18
	MPP	1,4	5,4	6,4	12,0	97,03/97,03	-0,50/-1,26	2,82/4,32
7	Co	0,5	2,4	2,9	4,8	96,66/95,4	-0,75/-0,68	3,5/9,35
	MPP	0,5	2,6	3,2	5,3	95,37/95,49	-0,69/-0,34	0,04/1,47
8	Co	0,6	4,8	5,5	8,5	97,4/96,76	-0,88/-1,21	3,21/7,33
	MPP	0,8	9	11,7	15	96,61/96,79	-0,74/-0,26	2,5/3,47
9	Co	0,6	4,6	5,4	6,5	97,15/96,57	-0,83/-1,12	3,1/6,91
	MPP	0,6	6,5	8,9	12,	96,05/95,96	-0,79/-0,94	0,13/1,28
10	Co	1,25	2,0	3,5	6,25	96,41/93,10	-0,83/-0,07	4,64/14,55
	MPP	2,1	3,3	4,3	6,3	96,46/96,58	-0,73/-1,18	-3,31/4,55

Tabla 2. Comparaciones de tiempo de secado para recubrimientos claros

Muestra		Tiempo de secado (h)			
		BK1	BK2	BK3	BK4
11	Co	1,9	3,1	3,8	4,9
	MPP	4,0	6,7	7,8	9,8
12	Co	0,8	3,5	4,5	8
	MPP	1,3	4,5	5,7	6,3
13	Co	0,8	3,2	3,7	6,2
	MPP	1,5	4	4,9	8

Ejemplo 3

Tiempos de gelificación y curado de resinas de poliéster insaturadas

- 5 Se prepararon resinas de poliéster insaturadas de diferente reactividad (determinada mediante la relación de ácido maleico/fumárico a ácido ftálico/isoftálico) en estireno. Estas resinas se utilizaron para la evaluación de los diferentes carboxilatos metálicos.

- 10 Las velocidades de adición, disolución de metal al 10% de 2-etilhexanoato de cobalto o disolución de metal al 0,1% de Mn-5,10,15,20-tetrakisfenilporfirina (MPP), estuvieron entre 0,05% y 0,5% en p/p. Los carboxilatos metálicos se añadieron a las composiciones de ensayo bajo agitación y se mezclaron completamente durante un mínimo de 15 minutos. Las muestras se prepararon usando recubrimientos de gel, resinas de laminado y resinas de moldeo, de baja emisión de estireno, pigmentadas, claras, con carboxilatos de potasio y cobre como los co-aceleradores.

- 15 Los tiempos de gelificación se determinaron usando cronómetros de gelificación Techne (técnica de inmersión) usando un mínimo de 50 ml de resina de ensayo. El tiempo de curado y la exoterma de calor se midieron usando un termopar. El termopar se insertó en la resina de ensayo gelificada inmediatamente después de que la resina había gelificado. El tiempo de curado fue el tiempo pasado desde el punto de gelificación al punto de la mayor exoterma. El pico de exoterma fue la mayor temperatura alcanzada durante el procedimiento de curado.

- 20 El desarrollo de dureza de laminado se determinó con una composición de resina de poliéster insaturado reforzado con fibra de vidrio de 2 capas (450 g/m²). La relación de resina a fibra de vidrio estuvo entre 2 y 4:1. Una pequeña cantidad de la resina inicial se aplicó a la parte de atrás del plástico, a esta se añadió la primera capa de fibra de vidrio y se estiró hasta secar totalmente la plancha de fibra de vidrio. La resina restante se vertió en la primera plancha y la segunda capa se aplicó en la parte superior y como anteriormente de estiró hasta secar totalmente la plancha de fibra de vidrio. El laminado se dejó gelificar y curar, el desarrollo de dureza se ensayó a intervalos regulares usando impulsores Shore-D y Barcol 934.1.

- 25 El desarrollo de la dureza de moldeo se determinó en la resina sola, no se usó refuerzo. La resina inicial se vertió en un anillo de metal y de dejó gelificar y curar, el desarrollo de la dureza se ensayó a intervalos regulares usando impulsores Shore-D y Barcol 934.1.

- 30 En la evaluación de los diferentes sistemas de resina de poliéster insaturado las velocidades de adición de los carboxilatos de potasio y cobre se ajustaron según el curado y las exotermas necesarias para las resinas bajo ensayo. Para cada sistema individual se usaron las mismas velocidades de adición para el cobre y potasio cuando se compara con el rendimiento de la Mn-5,10,15,20-tetrakisfenilporfirina a la del patrón de cobalto.

Los datos se proporcionan en las siguientes tablas.

ES 2 638 076 T3

Tabla 3. Comparaciones de tiempo de gelificación para resinas de PI

Tiempo de gelificación	Recubrimiento de gel	Laminado 1	Laminado 2	Moldeado
Co	4,4	16,3	27,8	12,4
MPP	4,5	15,8	28,0	9,7

Tabla 4. Tiempo de curado para el Laminado 1

Tiempo (mins después de la gelificación)	Temperatura (°C)	
	Co	MPP
1	26,1	26
2	28,2	29
3	36,6	39,1
4	46,1	51,2
5	54,2	59,8
6	70,1	79,3
7	105,5	116,6
8	132,5	140,7
9	159,6	165,5
10	175,7	181,1
11	179,9	184,3
12	182,7	185,4
13	183,3	185,4
14	183,4	184,9
15	181,6	180,2

5

Tabla 5. Desarrollo de dureza del Laminado 1¹

Tiempo (mins)	Shore D		Barcol 934.1	
	Co	MPP	Co	MPP
30	19	21	-	-
60	23	26	-	-
90	31	33	-	-
120	40	45	-	-
150	60	62	-	-
180	71	72	-	-
210	76	76	-	-

ES 2 638 076 T3

Tiempo (mins)	Shore D		Barcol 934.1	
	240	79	78	8
270	-	-	14	17
300	-	-	24	24
330	-	-	31	33
360	-	-	39	40
390	-	-	39	40

¹ Fibra de vidrio de 2 capas de 450 g/m², 2,5:1 resina a vidrio

En la Tabla 3, puede verse que la resina que usa MPP tiene tiempos de gelificación comparables o más rápidos en comparación con la resina que usa Co.

5 En la Tabla 4, puede verse que, en este experimento particular, la temperatura de la resina que usa MPP inmediatamente después de la gelificación es aproximadamente la misma que la temperatura de la resina que usa Co, aunque dicha temperatura aumenta más rápidamente para MPP.

En la Tabla 5, puede verse que el desarrollo de dureza en un laminado que usa MMP es aproximadamente equivalente (o mejor) en comparación con el desarrollo de dureza en un laminado que usa Co.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida curable que comprende:

Una resina, en donde la resina es una resina con base alquídica, o la resina comprende un poliéster o poliuretano y un medio reticulable; y un secante,

5 En donde el secante comprende un metal de transición seleccionado de Co, Mn y V; y un ligando de porfirina.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde la resina con base alquídica comprende un poliéster insaturado preparado a partir de un poliol, un poli(ácido carboxílico) y un ácido graso insaturado.

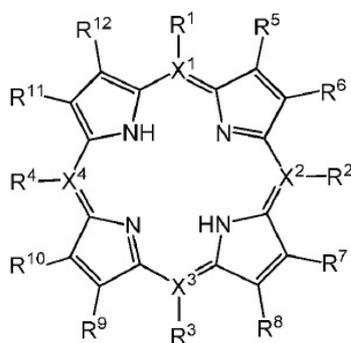
3. La composición según la reivindicación 1, en donde la resina comprende un poliéster o poliuretano y un medio reticulable.

10 4. La composición según la reivindicación 3, en donde el medio reticulable comprende un monómero de vinilo.

5. La composición según la reivindicación 1, en donde la resina es una resina con base alquídica.

6. La composición según la reivindicación 1, en donde el ligando de porfirina tiene la estructura de fórmula (I)

(I)



En donde:

15 X^1 , X^2 , X^3 y X^4 se seleccionan independientemente de C y N;

R^1 - R^{12} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halo, alquilo C_1 - C_{24} , alqueno C_2 - C_{24} , alquino C_2 - C_{24} , arilo C_5 - C_{20} , alcarilo C_6 - C_{24} , aralquilo C_6 - C_{24} , hidroxilo, alcoxi C_1 - C_{24} , alquenoiloxi C_2 - C_{24} , alquinoiloxi C_2 - C_{24} , ariloxi C_5 - C_{20} , aciloxi, acilo, alcoxi C_2 - C_{24} carbonilo, ariloxi C_6 - C_{20} carbonilo, alquil C_2 - C_{24} carbonilo, aril C_6 - C_{20} carbonilo, halocarbonilo, formilo, tioformilo, alquil C_2 - C_{24} carbonato, aril C_6 - C_{20} carbonato, carboxi, carboxilato, carbamoilo, tiocarbamoilo, carbamato, carbamido, ciano, isociano, cianato, isocianato, isotiocianato, amino, alquil C_2 - C_{24} amido, aril C_6 - C_{20} amido, imino, alquilimino, arilimino, nitro, nitroso, sulfhidrilo, alquil C_1 - C_{24} sulfanilo, aril C_5 - C_{20} sulfanilo, sulfo, sulfino, sulfonilo, fosfino, fosfono, y O-fosfono, cualquiera de los cuales puede estar no sustituido o sustituido y puede contener uno o más heteroátomos, y en donde dos grupos adyacentes cualquiera seleccionados de R^1 - R^{12} pueden tomarse juntos para formar un ciclo, en donde dicho ciclo puede ser alifático, aromático, que contiene heteroátomos, sustituido, o una combinación de los mismos,

25

Con tal que cuando X^1 , X^2 , X^3 o X^4 sea N, entonces R^1 , R^2 , R^3 o R^4 respectivamente, no estén presentes.

7. La composición según la reivindicación 1, en donde el metal de transición está complejado con el ligando de porfirina.

8. La composición según la reivindicación 1, en donde la resina con base alquídica está presente en la composición en una cantidad que oscila de 20 a 80% en peso y el secante está presente en la composición en una cantidad que oscila de 0,0001 a 1% en peso.

30

9. Un método para producir una composición de secado al aire, comprendiendo el método combinar un secante con una composición reticulable, en donde el secante comprende:

Un metal de transición seleccionado de Co, Mn y V; y un ligando de porfirina, y en donde la composición reticulable es una resina alquídica, o una resina termoendurecible que comprende un polímero y un medio reticulable, en donde el polímero es un poliéster.

35

10. Un método para formar un recubrimiento, comprendiendo el método aplicar a un sustrato una composición secada al aire preparada según el método de la reivindicación 9.

11. El método según la reivindicación 9, en donde la composición reticulable es una resina preparada a partir de un precursor de resina, en donde el precursor de resina comprende:

(a) un poliol;

(b) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en poli(ácidos carboxílicos) y poliisocianatos; y

5 (c) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos insaturados y monómeros de vinilo reticulables.

12. Un método para oxidar un reactivo, comprendiendo el método combinar el reactivo con un catalizador oxidativo y un oxidante para formar una mezcla de reacción bajo condiciones efectivas para provocar la oxidación del reactivo, en donde el catalizador oxidativo comprende:

10 Un metal de transición seleccionado de Co, Mn y V; y

Un ligando de porfirina.

13. El método según la reivindicación 12, en donde la mezcla de reacción no contiene un compuesto de cobalto.

14. El método según la reivindicación 9, en donde la composición reticulable es una resina con base alquídica.

15. Una composición secada al aire que comprende:

15 Una mezcla precursora de resina; y

Un complejo de metal-porfirina que comprende un ligando de porfirina complejoado con un metal de transición seleccionado de Co, Mn y V; en donde la mezcla precursora de resina comprende un poliol, un poli(ácido carboxílico) y un ácido graso insaturado.