

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 867**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3467 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/EP2013/076631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13805380 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2935435**

54 Título: **Desecante para composiciones de recubrimiento auto-oxidables**

30 Prioridad:

18.12.2012 EP 12197826

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

22.01.2018

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**MEIJER, MICHEL DANIEL y
FLAPPER, JITTE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 650 867 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

Desecante para composiciones de recubrimiento auto-oxidables

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a un proceso para producir un desecante a base de Manganeso para usar en una composición de recubrimiento auto-oxidable. La presente invención se dirige además a una composición de recubrimiento auto-oxidable que comprende dicho desecante, al uso de dicha composición, y también a un sustrato recubierto con dicha composición.

Antecedentes de la invención

10 Muchos artículos en nuestra vida cotidiana están provistos de recubrimientos que tienen una función protectora, de señal, o decorativa. En los últimos años, se han realizado esfuerzos considerables para desarrollar composiciones de recubrimiento con mejor sostenibilidad, es decir, recubrimientos caracterizados por un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) y que, de hecho, pueden estar exentos de disolventes, y/o recubrimientos que contienen resinas y aditivos que se basan en recursos renovables. A este último respecto, ahora es bien conocido el uso de resinas funcionalizadas con ácidos grasos insaturados en composiciones de recubrimiento porque tales resinas son en gran parte derivables de productos agrícolas, y también se biodegradan fácilmente.

15 El secado oxidativo al aire de las composiciones que contienen resinas funcionalizadas con ácidos grasos, tales como resinas alquídicas, se debe a la autooxidación y reticulación del componente de aceite/ácido graso insaturado de la resina con la evaporación simultánea del disolvente o disolventes transportadores. La absorción del oxígeno del aire causa la formación de peróxido y la descomposición del peróxido, lo que da como resultado la generación de radicales libres (Bieleman, J. et al. "Capítulo 7: Catalytically Active Additives" in Additives for Coatings, J. Bieleman (ed.) Wiley-VCH (2000)). Los radicales libres inician la reticulación y la formación de polímeros de mayor peso molecular, que finalmente conducen a una película o recubrimiento solidificado "secado al aire".

20 El tiempo para secar tal composición depende de la concentración y del tipo de aceite insaturado usado para preparar la resina. La auto-oxidación y la reticulación del componente de aceite/ácido graso insaturado pueden realizarse sin ayuda, pero generalmente se considera que el tiempo de secado es inaceptablemente largo para muchos fines prácticos. Las reacciones se aceleran significativamente mediante la presencia de un catalizador de secado metálico, comúnmente denominado "desecante". Mientras que un recubrimiento alquídico puede tardar meses en secarse en ausencia de un catalizador desecante, en presencia de tal catalizador, el secado puede realizarse en unas pocas horas. El metal dentro del catalizador desecante cataliza la auto-oxidación formando un complejo tanto con el oxígeno atmosférico como con los dobles enlaces de los grupos de ácidos grasos insaturados dentro de la composición.

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

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

40 Hasta la fecha, los desecantes basados en cobalto se han usado ampliamente debido a su buen rendimiento a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a que las sales de cobalto probablemente estarán restringidas en un futuro cercano debido a problemas regulatorios, ahora es deseable encontrar compuestos de secado alternativos que muestren al menos un rendimiento de secado comparable al de los desecantes de cobalto, y que puedan reemplazar por completo a los desecantes basados en cobalto en los recubrimientos de secado oxidativo al aire.

45 Los compuestos de secado basados en sales metálicas que no son de cobalto, y en particular en manganeso (Mn), son conocidos por *entre otros*: EP 1 382 648 A1 (Van Gorkum et al); WO 2003/093384 (Oostveen et al.); E. Bouwman, R. van Gorkum, J. Coat. Technol. Res., 4, 491-503 (2007); y, R. van Gorkum et al., Journal of Catalysis 252 1 10-1 18 (2007). Sin embargo, se considera que estos desecantes basados en Mn de la técnica anterior: pueden no promover un secado suficiente en una composición de recubrimiento que comprende una resina alquídica, especialmente en relación con el tiempo libre de pegajosidad; y, puede producir recubrimientos que sufren un amarilleamiento oscuro severo.

55 Se han descrito como catalizadores complejos basados en manganeso dinuclear, $[Mn^IV_2(\mu-O)_3L_2](PF_6)_2$ (o MnMeTACN) en donde L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano para el secado oxidativo de pinturas alquídicas (Oyman et al., Surface Coatings International Parte B: Coatings Transactions, Vo. 88, B4, 231-315, Diciembre de 2005). WO2011/098583, WO2011/098584 y WO2011/098587 (todos los activos DSM IP B.V.) sugieren que los

recubrimientos alquídicos de Oyman no se secaron con la eficacia deseada, y eran propensos a la formación de una piel (nata) perjudicial cuando se almacenan dentro de un recipiente. Por consiguiente, estas tres citas han propuesto modificaciones al catalizador MnMeTACN en donde: el puente de oxígeno (μ -O) se reemplaza opcionalmente por restos orgánicos; y/o uno o más metilos del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triacilcliclononano se reemplaza opcionalmente por grupos alquilo de C_2 - C_{20} átomos de carbono sustituidos o no sustituidos, o por grupos arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono sustituidos o no sustituidos; y/o donde el anión $(PF_6)_2$ se reemplaza opcionalmente por un anión carboxilato.

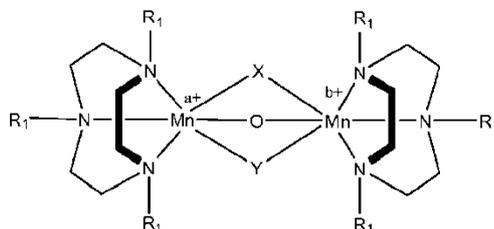
Se ha resuelto la estructura cristalina de varios complejos de manganeso binucleares, véase, por ejemplo, Wieghart *et al.* J.A.C.S. 110(22):7398-7411 (1988) y Romakh *et al.* Inorg. Chim. Acta 359(5):1619-1626 (2006).

Oyman *et al.*, Polymer (2004) 45:7431-7436 describe la absorción de oxígeno, y la formación de peróxido de hidrógeno en emulsiones de linoleato de etilo catalizadas por complejos basados en manganeso dinuclear ($[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3L_2](PF_6)_2$ en donde L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano). Esta referencia muestra además los efectos de aminas adicionales sobre la formación de peróxido. Las aminas se pueden usar en resinas alquídicas con catalizadores de cobalto para aumentar la velocidad de curado, pero este aumento en la velocidad de curado se acompaña de un aumento del amarilleamiento. Además, Oyman informa que con grandes cantidades de amina, no se observó formación de oligómeros.

A pesar de estos desarrollos, todavía existe una gran necesidad en la técnica de catalizadores sin cobalto alternativos o mejores que puedan proporcionar un secado rápido que proporcione simultáneamente un menor amarilleamiento de las composiciones de recubrimiento que los contienen. La presente invención proporciona un desecante con una mejor estabilidad de curado-amarilleamiento; es decir, o bien se puede mejorar la velocidad de curado en comparación con los desecantes sin cobalto de la técnica anterior, mientras se mantiene el amarilleamiento aproximadamente en el mismo nivel, o bien se puede reducir el amarilleamiento con aproximadamente la misma velocidad de curado. Preferiblemente, la composición de recubrimiento tiene buena estabilidad de almacenamiento sin la necesidad de proporcionar ingredientes adjuntos en cantidades mayores que las comúnmente usadas, tales como los compuestos anti-piel.

Declaración de la invención

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se dirige a un desecante para una composición de resina auto-oxidable de secado al aire, comprendiendo el desecante un complejo triaza de manganeso que comprende la siguiente estructura:



en donde

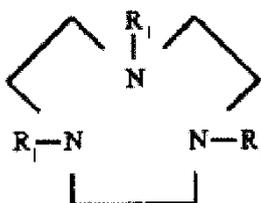
R_1 = alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos;

X e Y se seleccionan independientemente de O y $OC(R_2)O$, en el que $a=4$ cuando $X=O$, y $a=3$ cuando $X=OC(R_2)O$, y en el cual $b=4$ cuando $Y=O$, y $b=3$ cuando $Y=OC(R_2)O$;

En donde R_2 = alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

y uno o más aniones eligiéndose PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_3COO^- o SO_4^{2-} , y en donde R_3 es un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

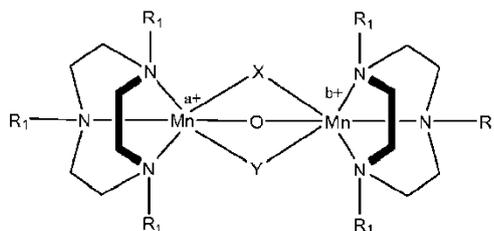
y en donde el desecante comprende una cantidad adicional de 1, 4,7-trialquil-1,4,7-triazacilononano (L) que tiene la estructura general



en la cual R_1 es como se definió anteriormente; en donde el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (L) está presente en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es al menos 2,5:1. La razón molar L:Mn generalmente será como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 15:1, y más preferiblemente como máximo 12:1. Puede mencionarse específicamente una razón molar L:Mn de hasta 10:1 ó 5:1. Preferiblemente, Y es $OC(R_2)O$.

- 5 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una mezcla como desecante, y un uso para la misma, para la composición de resina auto-oxidable de secado al aire que comprende un polímero que comprende restos de ácidos grasos insaturados, obteniéndose dicho desecante mediante:

el mezclado de un complejo triaza de manganeso que comprende la siguiente estructura:



- 10 en donde

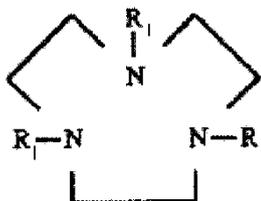
R_1 = alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos;

X e Y se seleccionan independientemente de O y $OC(R_2)O$, en el que $a=4$ cuando $X=O$, y $a=3$ cuando $X=OC(R_2)O$, y en el cual $b=4$ cuando $Y=O$, y $b=3$ cuando $Y=OC(R_2)O$;

- 15 En donde R_2 = alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

y uno o más aniones, eligiéndose PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , o R_3COO^- o SO_4^{2-} , y en donde R_3 es un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

- 20 y con una cantidad adicional de 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (L) que tiene la estructura general



en la cual R_1 es como se definió anteriormente; en donde el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (L) está presente en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es mayor que 2,5:1. La razón molar L:Mn generalmente será como máximo 20:1, preferiblemente como máximo 15:1, y más preferiblemente como máximo 12:1. Puede mencionarse específicamente una razón molar L:Mn de hasta 10:1 ó 5:1.

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

- a) un desecante como se define anteriormente; y,
- b) un polímero que comprende restos de ácidos grasos insaturados.

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

La invención también se refiere a un método para recubrir un sustrato que comprende las etapas de: aplicar la composición de recubrimiento sobre dicho sustrato; y, secar la composición de recubrimiento en presencia del aire. La composición una vez aplicada puede dejarse secar de forma natural a temperatura ambiente, pero el proceso de secado se puede acelerar calentando a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

- 35 También se proporciona según la invención un sustrato que lleva un recubrimiento pigmentado o no pigmentado derivado de una composición de recubrimiento de la invención.

Definiciones

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

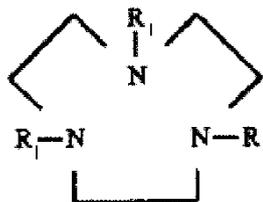
Polímero y resina son en la presente memoria términos intercambiables.

- 5 Como se emplea en la presente memoria, la expresión "resina reticulable por oxidación" incluye cualquier tipo de polímero que comprenda grupos alifáticos insaturados, más típicamente restos de ácidos grasos insaturados. Estos grupos alifáticos insaturados o restos de ácidos grasos insaturados aseguran las propiedades de secado al aire pero no impiden que la resina comprenda algunos restos de ácidos grasos saturados u otros grupos funcionales. En general, el resto de ácido graso insaturado es un ácido carboxílico con una cadena de C₁₂ a C₃₀ átomos de carbono.
- 10 Por semi-secado y secado de ácidos grasos se refiere a ácidos grasos que tienen la misma composición de ácidos grasos que los aceites de los que se derivan. La clasificación de los aceites se basa en el índice de yodo; para el aceite secante, el índice de yodo es >140; para el aceite semi-secante, el índice de yodo oscila entre 125 y 140, y para el aceite que no secante, el índice de yodo es <125 ("Surface Coatings", de Swaraj Paul, John Wiley and Sons; p.89).
- 15 Aunque el término "desecante" se emplea en la presente memoria para una sal metálica que actúa como catalizador para la reacción de auto-oxidación que se inicia al secarse, se reconocerá que los términos "secante", "desecador" o "desecante" se emplean como sinónimos de desecante en esta técnica.

Descripción detallada de la invención

El desecante

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



- Por polidentado se refiere a que el ligando contiene múltiples átomos donadores disponibles para la coordinación con manganeso. En la presente memoria R₁ es un alquilo de C₁-C₂₀ átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C₆-C₂₀ átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos.
- 25 Preferiblemente R₁ es un alquilo de C₁-C₆, átomos de carbono, y más preferiblemente R₁ es un metilo tal que L es específicamente 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononano (TMTACN).

- Como se definió anteriormente, la sal de puente oxígeno-di-manganeso a partir de la cual se obtiene el desecante tiene la fórmula general Mn^{a+}puenteMn^{b+}[X]_n, en donde el anión X se selecciona de uno o más de PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, R₃COO⁻ o SO₄²⁻, y en donde R₃ es un alquilo de C₁-C₂₀ átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico. Los aniones equilibran la carga en los iones de manganeso menos los iones puente.
- 30 Preferiblemente, el anión es R₃COO⁻, en donde R₃ es un grupo alquilo de C₁-C₂₀ átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo de C₁-C₁₂ átomos de carbono, en donde el grupo alquilo es de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado. Un ejemplo adecuado de R₃ es metilo, y el anión es, por lo tanto, acetato.
- 35 Al menos uno de los iones del puente es un puente de oxígeno. Los otros dos iones puente preferiblemente son independientemente o bien oxígeno (-O-) o bien carboxilo (-OC(R)₂O⁻). Preferiblemente, X es un puente de oxígeno, y en otra realización preferida, Y es un puente de oxígeno. Por lo tanto, en una realización, se prefiere un complejo de manganeso dinuclear con un puente de tres oxígenos. En otra realización, se prefiere un complejo de manganeso dinuclear con un puente de dos oxígenos, por ejemplo, cuando se usan aniones de acetato.
- 40 El complejo de manganeso dinuclear con puente de oxígeno puede contener ligandos 1,4,7-trialquilo-1,4,7-triazacyclononano (TACN), pero esto no es necesario, ya que se pueden usar otros ligandos si tienen una constante de unión inferior que la de los ligandos TACN. Si los ligandos TACN no son parte del complejo de manganeso dinuclear original con puente de oxígeno, obviamente, se necesita suministrar suficiente ligando TACN para lograr la ración deseada.
- 45 En una realización preferida, el complejo de manganeso dinuclear con puente de oxígeno es un complejo TMTACN-manganeso dinuclear con un puente de dos oxígenos con aniones acetato (R₁=metilo; R₃=metilo), y se añade un ligando TMTACN adicional al complejo de manganeso en las cantidades mencionadas anteriormente.

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

5 La cadena alifática, que incluye el grupo o grupos de ramificación, en los ácidos de los carboxilatos de manganeso puede contener, o puede sustituirse por, uno o más átomos o grupos que son inertes en las condiciones a las que se someten los carboxilatos durante el procesamiento y uso. Sin embargo, se prefiere que la cadena alifática, que incluye cualquier grupo o grupos de ramificación, esté compuesta sólo por átomos de carbono e hidrógeno. Además, la cadena alifática, que incluye cualquier grupo o grupos de ramificación, es preferiblemente saturada.

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

15 El desecante puede prepararse mezclando una sal con puentes de di-manganeso y un ligando en exceso (L), dispersándose uno o ambos componentes en un medio líquido apropiado. El ligando (L) puede, por ejemplo, dispersarse en uno o más disolventes orgánicos adecuados. El ligando se puede comprar, por ejemplo, en Sigma-Aldrich. El ligando también se puede usar como tal.

20 También se prevé que el desecante pueda formarse *en situ* dentro de la composición de resina auto-oxidable: puede proporcionarse una composición de resina en la que la sal de di-manganeso-puente de oxígeno se ha premezclado; el ligando (L) se mezcla a continuación en la composición de la resina en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es mayor de 2,5:1. Esta operación preferiblemente ocurre a temperatura ambiente.

Además, se prevé que el desecante se prepare mezclando un complejo binuclear de L-manganeso unido a un puente de oxígeno, y una cantidad adicional de ligando en una composición de recubrimiento.

25 Composición de resina de secado auto-oxidable

En general, la resina de secado oxidativo puede seleccionarse a partir de resinas alquídicas, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, y mezclas de los mismos. Sin embargo, se considera que los desecantes de la presente invención tienen una utilidad particular para las resinas alquídicas.

30 El peso molecular medio numérico (Mn) de la resina de secado oxidativo generalmente estará por encima de 150, más habitualmente por encima de 1.000, y lo más típicamente por encima de 5.000. Por razones de viscosidad, el peso molecular medio numérico (Mn) generalmente debe ser inferior a 120.000, y más generalmente inferior a 80.000.

35 La cantidad de restos de ácidos grasos insaturados en la resina de secado oxidativo dependerá del tipo de polímero. Sin embargo, preferiblemente la resina comprenderá $\geq 20\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 50\%$ en peso, y lo más preferiblemente $\geq 75\%$ en peso de los restos de ácidos grasos insaturados en base al contenido total de sólidos de la resina.

40 Ácidos grasos insaturados secantes adecuados, ácidos grasos semi-secantes o mezclas de los mismos, útiles en la presente memoria para proporcionar los grupos de ácido graso en la resina, incluyen ácidos carboxílicos de C_{12} - C_{24} átomos de carbono conjugados o no conjugados, etilénicamente insaturados, tales como los ácidos miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúxico, gadoleico, clupanadónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico, ácido nisínico, y eleosteárico, o mezclas de los mismos, típicamente usados en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos. Ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos de ácidos grasos en la resina también incluyen ácidos grasos derivados del 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 de los mismos. Aunque el principal mecanismo de reticulación de la composición de la presente invención es por auto-oxidación, otros mecanismos de reticulación pueden complementarlo para proporcionar un curado doble (o múltiple). Dichos mecanismos de curado secundario pueden resultar de proporcionar al polímero funcionalizado de ácido graso insaturado con grupos funcionales adicionales, tales como grupos vinilo y carbonilo, que pueden proporcionar reticulación adicional, dando como resultado un proceso de secado aún más rápido de la composición de recubrimiento. Un experto en la técnica conocerá una serie de grupos de reticulación secundarios adecuados, que, por supuesto, pueden bloquearse o desbloquearse.

55 Dichos grupos funcionales se pueden introducir en la resina auto-oxidable usando dos métodos generales: i) utilizando monómeros que transportan el grupo funcional en el proceso de polimerización usado para formar la resina auto-oxidable; o ii) utilizando monómeros que soportan grupos reactivos seleccionados y cuyo monómero reacciona posteriormente con un compuesto que transporta el grupo funcional y también un grupo de tipo reactivo

que reaccionará con los grupos reactivos seleccionados en el monómero, para proporcionar la unión del grupo funcional a la resina auto-oxidable a través de un enlace covalente. Sin embargo, la presencia de tales grupos debe seleccionarse de modo que la parte más significativa de cualquier reacción o reacciones de reticulación sólo tenga lugar después de la aplicación de la resina a un sustrato. Esto evitará una acumulación "en el envase" del peso molecular de las resinas que puede ser problemático cuando la viscosidad de la composición de la resina llega a ser demasiado alta para la aplicación, o llega a ser demasiado alta para la estabilización eficaz de la composición tras su aplicación a un sustrato o en las primeras etapas de secado.

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

Se prevé que la resina de secado oxidativo pueda usarse en combinación con otras resinas, por ejemplo, resinas acrílicas o poliuretanos. Cualquiera de tales sistemas aglutinantes mezclados debería comprender preferiblemente al menos 60% en peso. % de resina de secado oxidativo, en base a la resina total.

Polímeros de vinilo

Por polímero de vinilo en la presente memoria se entiende un polímero derivado de monómeros etilénicamente insaturados. Los (poli)acrilatos, también conocidos como acrílicos, son polímeros derivados de monómeros que comprenden ésteres alquílicos de ácido (meta)acrílico. El polímero auto-oxidable de vinilo se prepara preferiblemente por polimerización de radicales libres de monómeros de vinilo usando un iniciador adecuado. Ejemplos de monómeros vinílicos incluyen: 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, (meta)acrilonitrilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos mono-olefínicamente insaturados, y, en particular, ésteres alquílicos del ácido (meta)acrílico de C₁ a C₂₀. átomos de carbono. De estos, los monómeros particularmente preferidos incluyen (meta)acrilato de butilo, metacrilato de metilo (meta)acrilato de metilo, metacrilato de etilhexilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

Los monómeros que son útiles para injertar el ácido graso en el polímero de vinilo para dar restos de ácido graso incluyen hidroxilalquil (meta)acrilatos, tales como hidroxietil (meta)acrilato, hidroxipropil (meta)acrilato y monómeros de vinilo epoxifuncionales como glicidil (meta)acrilato (GMA) o 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-acrilato. La incorporación de grupos de ácidos grasos insaturados en polímeros de vinilo también se describe *entre otros* en: la Patente US N° 7.235.603; la Patente US N° 6.599.972; la Patente US N° 6.624.223; la Patente US N° 3.988.273; y, WO2007/042684.

Los monómeros de vinilo pueden contener opcionalmente grupos funcionales que pueden contribuir a la reticulación del polímero o polímeros de vinilo en el recubrimiento. Ejemplos de tales grupos incluyen el grupo maleico, epoxi, fumárico, acetoacetoxi, β -dicetona, ácido graso insaturado, acrililo, metacrilol, estirénico, grupos (meta)alilo, grupos mercapto, grupos cetona o aldehído (tales como metilvinilcetona, diacetona acrilamida y (meta)acroleína).

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

Resinas hiperramificadas

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

Las resinas de poliesteramida hiperramificadas, que también pueden encontrar utilidad en la presente invención, son polímeros que tienen una estructura ramificada con una alta funcionalidad obtenida mediante la policondensación de, por ejemplo, un anhídrido con una alcanol-amina. Tales resinas y sus métodos de producción se describen en WO 99/16810, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. En términos generales, la poliesteramida se prepara a partir de tres componentes, al menos un anhídrido, al menos una alcanol-amina, y al menos un ácido graso insaturado para impartir la propiedad de secado al aire. La alcanol-amina puede ser una monoalcanol-amina, una dialcanol-amina, una trialcanol-amina, o una mezcla de las mismas: para formar estructuras altamente ramificadas, deben usarse di- y trialcanol-aminas, a este respecto se puede mencionar la diisopropanolamina (DIPA) como un ejemplo preferido.

Otros polímeros hiperramificados se describen en: Solicitud de Aplicación de Patente US N°. 20090191412 (Van Benthem et al.); Patente US N° 5.731.095; EP 1440107 A1; Tomalia et al. *Angewandte Chemie International* (Edición Inglesa) 1990, vol. 29, pp.138-175; y, *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Volume Index 1990, pp. 46-92.

Resinas de poliuretano

- Los polímeros de poliuretano generalmente contienen grupos uretano (-NHCOO-) o grupos urea (CO(NH)₂) en su estructura central. Normalmente se forman mediante la reacción de un poliisocianato con un poliol y poliaminas. Las dispersiones acuosas de poliuretano auto-oxidables se obtienen haciendo reaccionar aceites secantes y/o semisecantes con compuestos polihidroxiados de bajo peso molecular para producir 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 luego se hacen reaccionar junto con polioles, con compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos isocianato, y al menos un grupo ácido o al menos un grupo que, después de la neutralización, forma un grupo catiónico, como, por ejemplo, un grupo amonio, con isocianatos polifuncionales. Si se desea, el prepolímero se hace reaccionar después con un compuesto que tiene un grupo reactivo isocianato, seguido de la neutralización del producto formado con aminas terciarias o ácidos mono-funcionales, y transfiriendo el producto utilizado a la fase acuosa, y posteriormente, si se desea, haciendo reaccionar cualquier grupo isocianato en exceso aún presente mediante la adición de extensores de cadena, que tienen al menos dos grupos amino primarios o secundarios o grupos hidrazina por molécula.
- Isocianatos adecuados utilizados como bloques de construcción para la resina de poliuretano auto-oxidable son, por ejemplo, diisocianatos, tales como diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilo y diisocianato de dicitclo-hexilmetano. Los triisocianatos también se pueden usar.

Resinas alquídicas

- Por resina alquídica en la presente memoria se entiende una resina preparada a partir de la reacción de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un aceite o ácido graso insaturado para dar un éster que contiene un resto de ácido graso insaturado. La insaturación en el éster poliol confiere capacidad de reticulación latente tras la autooxidación, de modo que cuando una composición de recubrimiento de la misma se seca al aire, junto con la sal secante, el material de recubrimiento se reticula (por autooxidación), y mejora de esta manera sus propiedades, por ejemplo, su resistencia química, dureza y/o durabilidad.

- El término resina alquídica también incluye dichas resinas alquídicas modificadas para aplicaciones específicas, tales como las resinas alquídicas a base de silicio, resinas alquídicas tixotrópicas y, lo más importante, resinas alquídicas modificadas con uretano. Como tal, la resina alquídica puede estar basada en resina de poliéster pura (que no tiene grupos uretano y/o amida), resina de poliesteramida, resina de poliéster uretanizado, resina de poliesteramida uretanizada, y mezclas de las mismas. Además, los polímeros alquídicos modificados con estireno (meta)acrilato, a través de los cuales las resinas alquídicas preformadas se modifican con monómeros de estireno y (meta)acrilato para formar polímeros híbridos alquídicos de estireno (meta)acrilato, son ejemplos adecuados de resinas alquídicas para emplear en la presente invención.

- Ejemplos de compuestos de 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, trimetiloletano y trimetilolpropano. Polioles adecuados que tienen más de 3 grupos hidroxilo son pentaeritritol, sorbitol y productos de eterificación de los compuestos en cuestión, tales como ditrimetilolpropano y di-, tri- y tetrapentaeritritol. Opcionalmente, se hace uso de compuestos que tienen de 3-12 átomos de carbono, por ejemplo, glicerol, pentaeritritol y/o dipentaeritritol.

- Alternativa o adicionalmente, los ácidos policarboxílicos pueden usarse como bloques de construcción para los productos de condensación poliinsaturados de secado oxidativo. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-tert-butil isoftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetil adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos grasos dimerizados, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido de endometileno-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido endoisopropilideno-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 1-4 átomos de carbono.

- Al menos una parte de la resina alquídica es reticulable oxidativamente como resultado de la incorporación de compuestos alifáticos insaturados, tal como se describió anteriormente. Se pueden mencionar específicamente ácidos grasos que contienen dobles enlaces conjugados, tales como el ácido graso de aceite de ricino deshidratado, ácido graso de aceite de madera y/o ácido graso de aceite de caléndula. Los ácidos grasos derivados del aceite de soja son especialmente adecuados.

- Los grupos insaturados en el producto de condensación poliinsaturado de secado oxidativo se pueden introducir mediante los ácidos grasos, pero pueden introducirse, alternativa o adicionalmente, mediante uno o más de los polioles, ácidos carboxílicos o anhídridos u otros bloques de construcción usados, tales como monoalcoholes grasos. El producto de condensación poliinsaturado de secado oxidativo puede tener, por ejemplo, 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 una resina alquídica adecuada es el producto de condensación de aceite de soja, anhídrido ftálico y pentaeritritol.

Opcionalmente, el producto de condensación poliinsaturado de secado oxidativo puede comprender otros bloques de construcción, que pueden, por ejemplo, derivarse de ácidos monocarboxílicos, tales como ácido pivalico, ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido ciclopentano carboxílico, ácido nafténico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido 2-metilbenzoico, ácido benzoico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido tetrahidrobenzoico, y ácido abiético hidrogenado o no hidrogenado o su isómero. Si se desea, los ácidos monocarboxílicos en cuestión se pueden usar total o parcialmente como triglicéridos, por ejemplo, como aceite vegetal, en la preparación de la resina alquídica. Si así se desea, pueden emplearse mezclas de dos o más de tales ácidos monocarboxílicos o triglicéridos.

Opcionalmente, los isocianatos también pueden usarse como bloques de construcción para el producto de condensación poliinsaturado de secado oxidativo. Isocianatos adecuados incluyen diisocianatos, tales como diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilo, y diisocianato de dicitlo-hexilmetano, y triisocianatos.

Las resinas alquídicas se pueden obtener por esterificación directa de los componentes constituyentes, con la opción de que una porción de estos componentes se haya convertido ya en ésteres de dioles o poliéster dioles. Alternativamente, los ácidos grasos insaturados se pueden agregar en forma de un aceite secante, tal como aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de atún, aceite de ricino deshidratado, aceite de coco y aceite de coco deshidratado. La transesterificación con los polioles y, opcionalmente, otros bloques de construcción dará la resina alquídica final. Esta transesterificación generalmente tiene lugar a una temperatura de 115 a 250°C, opcionalmente con disolventes también presentes, tales como tolueno y/o xileno. La reacción generalmente se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de transesterificación. Ejemplos de catalizadores de transesterificación adecuados incluyen ácidos, tales como ácido p-toluenosulfónico, un compuesto básico, tal como una amina, o compuestos tales como óxido de calcio, óxido de zinc, tetraisopropilo ortotitanato, óxido de dibutilestaño, y cloruro de trifenilbencilfosfonio.

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

Las resinas alquídicas a menudo se caracterizan por su longitud del aceite. La longitud del aceite se define como el porcentaje en peso de los componentes básicos de los ácidos grasos (calculado como sus triglicéridos) en la resina alquídica. Longitudes del aceite largas (55% o más) dan como resultado un secado oxidativo mejorado, buena adhesión del sustrato, excelentes propiedades de flujo, buena solubilidad en disolventes alifáticos, y baja viscosidad, incluso con bajo contenido de disolvente. Sin embargo, estos compuestos alquídicos muestran un fuerte amarilleamiento. Los compuestos alquídicos de longitud del aceite media (40-55%) también tienen buena solubilidad pero muestran una mayor viscosidad. Las películas de pintura hechas de resinas alquídicas de longitud del aceite media tienen mejores propiedades mecánicas, tales como dureza y durabilidad. Las resinas alquídicas de longitud del aceite corta (menos del 40%) requieren medidas adicionales, tal como el uso de secantes o resinas amínicas adicionales, para obtener tiempos de secado aceptables. El catalizador según la presente invención se puede usar con resinas alquídicas de cualquier longitud del aceite.

Preferiblemente, las resinas alquídicas descritas en la presente memoria tienen un valor final de ácido de polímero de 1 a 20 mg de KOH/g de resina, lo que las hace adecuadas para la preparación *in situ* del complejo de Mn desecante con la resina alquídica.

Composición de recubrimiento auto-oxidable

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

La composición de la presente invención se puede formular como una composición de recubrimiento a base de disolvente. En esta realización, los diluyentes reactivos pueden usarse para reducir el contenido orgánico volátil (COV) por debajo de 300 g/l, una denominada composición de alto contenido de sólidos (contenido de sólidos mayor de aproximadamente 60%). Sin embargo, también es adecuado para composiciones de recubrimiento convencionales con un mayor contenido de disolvente. En este contexto, el COV se determina según la norma estadounidense ASTM D2369 (1 hora, 110°C). Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes aromáticos tales como tolueno o xileno, así como disolventes alifáticos tales como etil diglicol, acetato de etilglicol, butilglicol, acetato de butil glicol, butil diglicol, acetato de butil diglicol y acetato de metoxipropilenglicol. Disolventes disponibles comercialmente son, por ejemplo, Shellsol^(R) D40, un disolvente de hidrocarburo alifático disponible de Shell, Dowanol^(R) PMA de Dow y Solvesso^(R)-150, disponible desde ExxonMobil.

Alternativamente, las composiciones según la invención pueden ser de origen acuoso, pueden usarse en una composición de base acuosa que se seca oxidativamente, que comprende opcionalmente co-disolventes o humectantes, tales como glicoles. Los diluyentes reactivos con grupos estabilizantes iónicos o no iónicos son

particularmente útiles para composiciones de base acuosa. Estos grupos pueden, por ejemplo, obtenerse usando dioles o diésteres que contienen grupos laterales carboxilo, sulfosuccinato o polietilenglicol.

5 Como es sabido en la técnica, los tensioactivos se pueden utilizar para ayudar a la dispersión de la resina (alquídica) auto-oxidable en agua. Tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales.

10 El medio líquido también puede comprender diluyentes reactivos, es decir, disolventes que comprenden funcionalidades que son capaces de reaccionar en el proceso de secado con el resto de ácido graso insaturado que comprende el polímero. Por lo tanto, el diluyente reactivo no co-reacciona directamente con el polímero, sino que participa en el proceso de secado. Ejemplos de tales diluyentes reactivos son los monómeros de vinilo descritos anteriormente.

En una realización preferida de la invención, la composición de la presente invención se usa en composiciones de recubrimiento basadas en disolventes.

15 La composición según la invención se puede usar como un barniz transparente o puede contener pigmentos. Los pigmentos generalmente pueden incluir pigmentos opacificantes, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de zinc con plomo o pigmentos de tinción, como negro de carbón, óxidos amarillos, óxidos pardos, óxidos tostados, Siena o tierra natural y tostada, óxido de cromo verde, verde de ftalocianina, azul de ftalonitrilo, azul ultramar, pigmentos de cadmio o pigmentos de cromo. También se pueden agregar rellenos, tal como arcilla, sílice, talco o mica.

20 La composición de recubrimiento puede contener además uno o más aditivos, tales como desecantes secundarios, estabilizadores UV, co-disolventes, dispersantes, tensioactivos, inhibidores, rellenos, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, lubricantes, agentes anti-espumantes, extensores, plastificantes, agentes anticongelantes, ceras, espesantes o agentes tixotrópicos.

25 Además, la composición de recubrimiento según la invención puede comprender opcionalmente diversos agentes antioxidantes y anti-piel tales como metiletilcetoxima, acetoxima, butiraldoxima, dialquilhidroxilamina, ciclohexanona oxima o mezclas de los mismos. Cuando está presente, la concentración de compuesto antioxidante o anti-piel aplicada se encuentra preferiblemente en un intervalo de 0,001 a 2% en peso, por peso de la composición.

30 La cantidad total de desecante de manganeso primario responsable de la actividad catalítica en la composición de recubrimiento normalmente no debe exceder el 10% en peso, basado en la composición de recubrimiento total, y preferiblemente debe estar en el intervalo de 0,001-3% en peso, y aún más preferiblemente entre 0,01 a 3% en peso, basado en la composición de recubrimiento total. La cantidad de desecante de manganeso primario se calcula a partir del manganeso más el ligando multidentado.

35 El desecante de manganeso primario se puede usar junto con uno o más desecantes auxiliares y/o desecantes de coordinación con el fin de mejorar la actividad del desecante primario y/o las características finales del recubrimiento de secado, tales como la dureza y el brillo. Los desecantes auxiliares interactúan con el desecante primario. Los desecantes de coordinación forman complejos de coordinación con grupos hidroxilo dentro de la composición alquídica y de este modo ayudan a estabilizar la red polimérica de la composición alquídica. La cantidad total de los secantes auxiliares y/o de coordinación en la composición de recubrimiento normalmente no debería exceder el 10% en peso, basado en el peso de la composición de recubrimiento, y preferiblemente debería estar en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, basado en la composición de recubrimiento total.

40 Dichos secantes auxiliares y/o de coordinación son normalmente sales polivalentes que contienen: bario, zirconio, calcio, bismuto, cobre, zinc, hierro, potasio, estroncio, neodimio, sodio o litio como el catión; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y nftenatos o acetoacetatos como el anión. Pueden mencionarse a este respecto en particular los jabones metálicos, que son solubles en el aglutinante de la composición de recubrimiento; ejemplos de tales jabones, que pueden usarse individualmente o en combinación, incluyen octoato de estroncio, octoato de cobre, octoato de zirconio, octoato de zinc y octoato de calcio.

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

Otros ingredientes que pueden estar presentes en la composición de recubrimiento dependen de la aplicación prevista de la composición. Son ejemplos los agentes antisedimentación, agentes antidesflujo, agentes de desaireación, y similares. La suma de las cantidades de los diversos aditivos normalmente no excederá el 5% en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

55 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden pigmentarse o no pigmentarse y pueden ser útiles como adhesivo, como imprimación, como capa de recubrimiento superior, como recubrimiento muy brillante o

mate, como recubrimiento resistente a las manchas, al aceite de madera, a la pintura de pared o a una pintura de suelo. El término "pintura" no se destina a limitarse en este contexto e incorpora barnices, esmaltes y lacas para uso arquitectónico o industrial, en interiores o exteriores.

5 Sustratos adecuados que se pueden recubrir con la composición de recubrimiento auto-oxidable de la invención incluyen madera, sustratos basados en madera (por ejemplo, MDF, aglomerado), metal, piedra, plásticos y películas de plástico, fibras naturales y sintéticas, vidrio, cerámica, yeso, asfalto, hormigón, cuero, papel, espuma, mampostería y/o cartón. La aplicación a tales sustratos puede efectuarse mediante cualquier método convencional, que incluye cepillado, inmersión, recubrimiento de flujo, pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con almohadilla, impresión flexográfica, impresión por huecograbado e impresión por chorro de tinta. Para la 10 pulverización, puede requerirse una dilución adicional de la composición con un disolvente adecuado (por ejemplo, acetona).

La presente invención ahora se ilustrará adicionalmente, pero de ninguna manera limitada, mediante referencia a los siguientes ejemplos.

Experimental

15 Los tiempos de secado se determinaron mediante secado BK en un registrador BK (espesor de película húmeda, 90 µm, ASTM D5895-96). Después de la aplicación de la película en una tira de vidrio (grabadora BK: 30,5 x 2,5 cm), una aguja roma vertical, presionada por una carga de 5 g, se coloca en la película recién aplicada y luego se arrastra a través de la pintura de secado en una dirección paralela los bordes de la tira.

20 Las tres etapas de secado BK en el experimento fueron las siguientes: i) la pintura (húmeda) fluye en conjunto (nivelación); b) la pintura comienza a polimerizar pero es visible o trazable una línea dejada por la aguja (trazo base); y, c) el secado ha transcurrido lo suficiente como para que la película de pintura no sea desplazada por la aguja (el denominado "tiempo de secado superficial"). En la Tabla 3, se da el tiempo de secado en horas de las etapas a, b y c, ya sea en 10 ó 23°C.

25 El amarilleamiento se midió con un colorímetro estándar, los resultados se proporcionan como valor b* según el espacio de color CIELAB.

Como se emplea en la presente memoria: TMTACN (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) se usa como líquido como tal, sin un disolvente adicional; Co-Drier es un desecante de cobalto (10%, disponible comercialmente de Rockwood); "Complejo PF6": catalizador Dragon de Catexel (complejo binuclear Mn(IV)-TMTACN con triple puente de oxígeno y 2 aniones PF6).

30 Ejemplos 1-3 y experimentos A y B

Se preparó una composición de recubrimiento de base, que comprende los siguientes componentes como se proporcionan en la Tabla 1:

Tabla 1

nombre	Descripción	cantidad (% en peso)
Setal 270 SM-70	resina alquídica de aceite largo basada en aceite de soja	57,3
Nuodex Ca 5	carboxilato de Calcio en solvente orgánico	2
Nuodex Zr 18	Carboxilato de Zirconio en disolvente orgánico	2
EXKIN 2	metil etil cetoxima	0,5
Shellsol D40	aceite de nafta pesado hidrotratado	13,6-14,3
BORCHIGEN 911	Mezcla de tensioactivos anfotéricos	0,09
Bentone SD-1	derivado orgánico de una arcilla de bentonita	0,2
TIOXIDE TR 92	dióxido de titanio, rutilo	23,7

35 A esta formulación de pintura, se añadieron los desecantes primarios. Los componentes empleados se proporcionan en la Tabla 2:

Tabla 2

nombre	Descripción
TMTACN	1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazaciclononano
Complejo PF6	Catalizador Dragon de Catexel (complejo binuclear Mn(IV)-TMTACN con triple puente de oxígeno y 2 aniones PF6)
Co-10	Carboxilato de cobalto

En los siguientes experimentos, el sistema desecante según la presente invención se compara con complejos con puente manganeso-oxígeno, y un desecante de cobalto convencional.

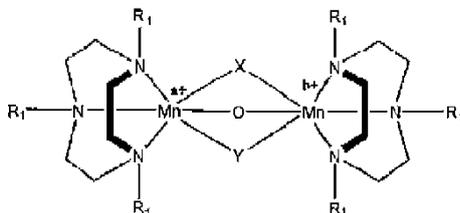
5 Tabla 3

Experimento	Desecante primario	Ligando agregado	Mn (mg)	Ligando Equiv	secado BK a 10°C	secado BK a 23°C	Amarilleamiento
Comp Ex A	PF6-complejo	Ninguno	5	1	25,5	18,5	2,09
Ejemplo 1	PF6-complejo	TMTACN	2,5	5	12	7	2,68
Ejemplo 2	PF6-complejo	TMTACN	2,5	10	6	4	3,28
Ejemplo 3	PF6-complejo	TMTACN	1,5	10	10	6,5	2,55
Experimento B	Cobalto-10	No aplica	30 mg Co		3,5	2,75	3,08

10 A partir de los resultados en la Tabla 3, está claro que el desecante de manganeso con tres puentes de oxígeno puede volverse sustancialmente más activo al aumentar la cantidad de ligando tri-aza. Se observó una mayor velocidad de curado incluso cuando se disminuye la cantidad de manganeso en un 50% o más. Además, se utilizó un desecante de cobalto convencional como otro experimento comparativo. El amarilleamiento observado con el desecante de cobalto convencional es aproximadamente 3. El amarilleamiento, aunque aumenta ligeramente con mayor cantidad de ligando, se encuentra dentro de los valores aceptables.

REIVINDICACIONES

1. Un desecante para una composición de resina auto-oxidable de secado al aire que comprende un polímero que comprende restos de ácidos grasos insaturados, comprendiendo el desecante un complejo triaza de manganeso que comprende la siguiente estructura:



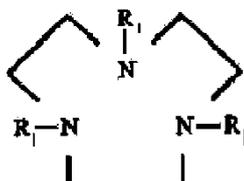
5 en donde
 R_1 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos;

10 X e Y se seleccionan independientemente de O y $OC(R_2)O$, en el que $a=4$ cuando $X=O$, y $a=3$ cuando $X=OC(R_2)O$, y en el cual $b=4$ cuando $Y=O$, y $b=3$ cuando $Y=OC(R_2)O$;

En donde R_2 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

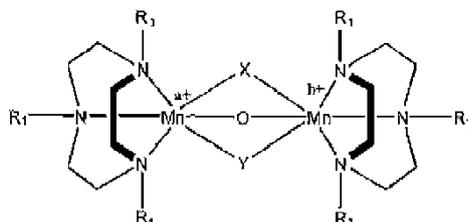
15 y uno o más aniones, eligiéndose PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- o R_3COO^- o SO_4^{2-} , y en donde R_3 es un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

y en el que el desecante comprende una cantidad adicional de 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) que tiene la estructura general



20 en la cual R_1 es como se definió anteriormente; en donde el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) está presente en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es al menos 2,5:1.

2. Un desecante que se obtiene: mezclando un complejo triaza de manganeso según la siguiente estructura:



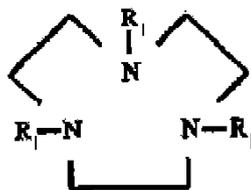
25 en donde
 R_1 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos;

X e Y se seleccionan independientemente de O y $OC(R_2)O$, en el que $a=4$ cuando $X=O$, y $a=3$ cuando $X=OC(R_2)O$, y en el cual $b=4$ cuando $Y=O$, y $b=3$ cuando $Y=OC(R_2)O$;

En donde R_2 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

30 y uno o más aniones, eligiéndose PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- o R_3COO^- o SO_4^{2-} , y en donde R_3 es un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

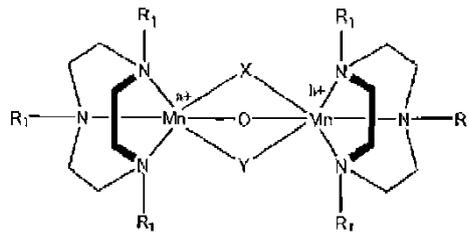
con una cantidad de 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (L) que tiene la estructura general



en la cual R_1 es como se definió anteriormente;

en donde el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclono-nano (L) está presente en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es mayor de 2,5:1.

- 5
3. El desecante según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde X es un puente de oxígeno.
4. El desecante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R_1 es un alquilo de C_1-C_6 , átomos de carbono, preferiblemente metilo.
- 10
5. El desecante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el anión es R_3COO^- , en donde R_3 es un grupo alquilo de C_1-C_{20} átomos de carbono, preferiblemente de C_1-C_{12} átomos de carbono, en donde el grupo alquilo es de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.
6. El desecante según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la razón molar de L:Mn es inferior a 20:1, preferiblemente inferior a 12:1.
7. Una composición de resina auto-oxidable de secado al aire que comprende:
- 15
- a) un desecante como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes; y,
- b) un polímero que comprende restos de ácidos grasos insaturados.
8. La composición de resina según la reivindicación 7, en donde la resina de secado se selecciona entre resinas alquídicas, polímeros vinílicos, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas y mezclas de los mismos.
- 20
9. La composición de resina según la reivindicación 8, en donde la resina de secado comprende un compuesto alquídico.
10. Una composición de recubrimiento que comprende la composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
11. La composición de recubrimiento según la reivindicación 10, en donde la composición contiene uno o más desecantes auxiliares y/o de coordinación en una cantidad que no supera el 10% en peso.
- 25
12. Una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10-11 en donde la composición tiene de base un disolvente.
13. Un método de recubrimiento de un sustrato que comprende las etapas de:
- aplicar la composición de recubrimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10-12 sobre dicho sustrato; y,
- 30
- secar la composición de recubrimiento en presencia de aire.
14. El método según la reivindicación 13, en donde el secado se produce a temperatura ambiente.
15. Un sustrato provisto de una composición de recubrimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10-12.
- 35
16. El uso de una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en pinturas, adhesivos, lacas, tintas y barnices.
17. El uso de un desecante para la composición de resina auto-oxidable de secado al aire que comprende un polímero que comprende restos de ácidos grasos insaturados, pudiendo obtenerse dicho desecante por:
- mezclado de un complejo de triaza manganeso que comprende la siguiente estructura:



en donde

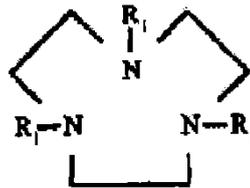
R_1 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos;

- 5 X e Y se seleccionan independientemente de O y $OC(R_2)O$, en el que $a=4$ cuando $X=O$, y $a=3$ cuando $X=OC(R_2)O$, y en el cual $b=4$ cuando $Y=O$, y $b=3$ cuando $Y=OC(R_2)O$;

En donde R_2 = un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono, opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

- 10 y uno o más aniones, eligiéndose PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- o R_3COO^- o SO_4^{2-} , y en donde R_3 es un alquilo de C_1 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, un arilo de C_6 - C_{20} átomos de carbono opcionalmente sustituido con heteroátomos, o un resto polimérico,

y con una cantidad adicional de 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) que tiene la estructura general



- 15 en la cual R_1 es como se definió anteriormente; en donde el 1,4,7-trialquil-1,4,7-triazaciclononano (L) está presente en una cantidad tal que la razón molar de L:Mn es mayor de 2,5:1.