

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 118**

51 Int. Cl.:

**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2014 PCT/GB2014/050270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122432**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2014 E 14710945 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2954015**

54 Título: **Composición de recubrimiento oxidativamente curable**

30 Prioridad:

**11.02.2013 EP 13154852**

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

**24.04.2018**

73 Titular/es:

**CHEMSENTI LIMITED (100.0%)  
5th Floor 6 St Andrew Street  
London EC4A 3AE, GB**

72 Inventor/es:

**DE BOER, JOHANNES WIETSE;  
HAGE, RONALD y  
MAAIJEN, KARIN**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 665 118 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

Composición de recubrimiento oxidativamente curable

**CAMPO**

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una formulación de recubrimiento oxidativamente curable que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante a base de bis-triazacilononano, cuyo quelante puede formar un complejo opcionalmente con un ion de metal de transición adecuado. Las formulaciones pueden ser pinturas u otras composiciones de recubrimiento oxidativamente curables. La invención también proporciona métodos para fabricar estas formulaciones y composiciones resultantes del curado de estas formulaciones.

10 **ANTECEDENTES**

15 **[0002]** Las resinas alquídicas son un aglutinante dominante y bien conocido en muchas pinturas oxidativamente curables y otros recubrimientos a base de disolvente. Las pinturas emulsionadas de alquido, en las que la fase continua es acuosa, también están muy disponibles comercialmente. Las resinas alquídicas se producen por la reacción de polioles con ácidos carboxílicos o anhídridos. Para hacerlas susceptibles a lo que se denomina comúnmente un proceso de secado, algunas resinas alquídicas se hacen reaccionar con triglicéridos insaturados u otra fuente de insaturación. Normalmente se utilizan aceites vegetales y de plantas, tales como aceite de linaza, como fuente de triglicéridos. En estos procesos de secado, los grupos insaturados, en particular los dobles enlaces carbono-carbono, pueden reaccionar con el oxígeno del aire, provocando que los aceites se entrelacen, formando una red tridimensional, y se endurezcan. Este proceso de curado oxidativo, aunque no seca, proporciona la apariencia de secado y a menudo y en el presente documento se denomina de este modo. 20 El tiempo requerido para secar depende de varios factores, entre los que se incluyen los constituyentes de la formulación de resina alquídica y la cantidad y la naturaleza de la fase continua líquida (p. ej., disolvente) en que se formula la resina alquídica.

25 **[0003]** La formación de una película resulta de las reacciones químicas de autooxidación y polimerización que se producen durante el secado de las resinas a base de alquido. Procederá en ausencia de catálisis. Sin embargo, es habitual incluir en las formulaciones de resinas curables cantidades pequeñas, es decir, catalíticas, de sales metálicas opcionalmente orgánicas, a menudo denominadas secantes metálicos, que catalizan la polimerización de material insaturado para formar la red tridimensional.

30 **[0004]** Los secantes utilizados para los recubrimientos a base de disolvente normalmente incluyen alquil carboxilatos, normalmente carboxilatos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de metales tales como cobalto, manganeso, plomo, circonio, cinc, vanadio, estroncio, calcio y hierro. Estos carboxilatos metálicos a menudo se denominan jabones metálicos. Los metales activos redox, como manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, potencian la formación de radicales y, por tanto, el proceso de curado oxidativo, mientras que los llamados secantes secundarios (a veces denominados secantes auxiliares), como los complejos a base de estroncio, circonio y calcio, potencian la acción de los metales redox activos. A menudo estos jabones se basan en alquil carboxilatos de cadena media como 2-etil-hexanoato. Las unidades lipofílicas de estos jabones potencian la solubilidad del secante en las pinturas a base de disolventes y otras composiciones de recubrimiento oxidativamente curables. 35

40 **[0005]** Además de los jabones metálicos, se pueden utilizar como secantes varios secantes metálicos que son complejos metálicos redox que contienen ligandos orgánicos, por ejemplo, complejos de manganeso que comprenden 2,2'-bipiridina.

45 **[0006]** La formación de una película o materia grumosa es un problema observado en muchas formulaciones a base de aceite (es decir, a base de disolvente orgánico) y, en particular, en resinas alquídicas a base de disolvente orgánico, como consecuencia de la oxidación durante el almacenamiento o el transporte. Por tanto, las reacciones de polimerización oxidativas pueden conducir a la formación de una película antes de la aplicación, así como al secado previsto después de la aplicación. Como se ha mencionado anteriormente, estas reacciones de polimerización pueden desencadenarse por radicales generados por la acción de secantes a base de metales, por ejemplo secantes que contienen cobalto, manganeso o hierro. En otras palabras, la causa de la formación de película se asocia a menudo con la presencia de secantes metálicos.

50 **[0007]** La formación de película durante la fabricación y el almacenamiento de pinturas y otros recubrimientos que se secan con el aire, en particular de resinas a base de alquido, es claramente indeseable. La formación de película puede conducir a pérdidas de material y problemas de utilización, tales como irregularidad de la superficie después de la aplicación debido a que quedan partículas de la película en la pintura.

55 **[0008]** La adición de compuestos que extinguen los radicales formados durante los procesos de almacenamiento o transporte reduce las tendencias de formación de película de estas formulaciones. Por lo tanto, muchos agentes antidesprendimiento son antioxidantes. Sin embargo, la adición de estos antioxidantes

antidesprendimiento también puede ralentizar el secado deseado después de la aplicación, reduciendo la actividad de los secantes metálicos.

5 **[0009]** Se sabe que las oximas y, en particular, la metiletilcetoxima (MEKO), reducen considerablemente la formación de película, en concreto con secantes a base de cobalto. Se entiende que la oxima se une al ion de metal durante el almacenamiento de la resina, evitando de esta manera que el secante metálico reaccione con el oxígeno y el sustrato para la formación de radicales que de otro modo conduciría a polimerización y formación de película. Tras la aplicación de la pintura u otro recubrimiento como una capa fina sobre una superficie, la MEKO se puede evaporar. De esta manera, se puede evitar o mejorar el desprendimiento, pero el jabón de cobalto puede funcionar, tras la aplicación, como un catalizador de polimerización (véase J H Bieleman en «Additives in Plastics and Paints», *Chimia*, 56, 184 (2002)).

10 **[0010]** Se han descrito agentes antidesprendimiento, u otras formas de abordar el problema del desprendimiento, distintos a los que implican el uso de oximas tales como MEKO. Por ejemplo, WO 00/11090 A1 (Akzo Nobel N.V.) describe el uso de 1,3-dicetonas, pirazoles e imidazoles para reducir las propiedades de desprendimiento; WO 2007/024592 A1 (Arkema Inc.) describe el uso de isoascorbato como agente antidesprendimiento y un copromotor de secantes a base de metales; y WO 2008/127739 A1 (Rockwood Pigments NA, Inc.) describe el uso de hidroxilamina como agente antidesprendimiento. Aunque dichos aditivos reducen la tendencia al desprendimiento, pueden llevar a un rendimiento reducido del secante metálico si su grado de incorporación es demasiado grande y no se evaporan lo suficiente durante la aplicación del recubrimiento (p. ej., pintura).

15 **[0011]** Aunque los secantes de cobalto se han empleado durante muchos años como secantes de pintura, se desea desarrollar alternativas, entre otras cosas porque los jabones de cobalto pueden necesitar ser registrados como materiales carcinógenos. Los secantes de pintura a base de hierro y manganeso en particular han recibido mucha atención en los últimos años en la literatura de patentes y académica como alternativas a los secantes a base de cobalto. Para ver algunas publicaciones científicas recientes que abordan este tema con detalle véanse las publicaciones de J H Bieleman (en «Additives in Plastics and Paints», *Chimia, infra*); J H Bieleman (*Marcomol. Symp.*, 187, 811 (2002)); y R E van Gorkum y E Bouwman (*Coord. Chem. Rev.*, 249, 1709 (2005)).

20 **[0012]** WO 03/093384 A1 (Ato B.V.) describe el uso de biomoléculas reductoras en combinación con sales de metales de transición o complejos a base de pirazoles, aminas alifáticas y aromáticas, 2,2'-bipiridina, 1,10'-fenantrolina y 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me<sub>3</sub>TACN).

25 **[0013]** WO 03/029371 A1 (Akzo Nobel N.V.) describe el uso de complejos que comprenden compuestos a base de Schiff para mejorar el secado de los recubrimientos, en cuyos complejos al menos un grupo solubilizante está unido de forma covalente al ligando orgánico.

30 **[0014]** EP 1382648 A1 (Universiteit Leiden) describe el uso de complejos de manganeso con acetilacetato y ligandos donadores de nitrógeno bidentados en el secado de pinturas.

35 **[0015]** WO 2008/003652 A1 (Unilever PLC *et al.*) describe el uso de ligandos de nitrógenos tetradentados, pentadentados o hexadentados unidos a manganeso y hierro como secante para el curado de resinas a base de alquido.

40 **[0016]** Oyman *et al.* describe el secado oxidativo de pinturas alquídicas mediante [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Z O Oyman *et al.*, Surface Coating International Part B - Coatings Transaction, 88, 269 (2005)). WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1 y WO 2011/098587 A1 (todas de DSM IP Assets B.V.) describen el uso de una variedad de complejos de manganeso dinucleares con Me<sub>3</sub>TACN como ligando para el secado de pinturas.

45 **[0017]** WO 2012/092034 A2 (Dura Chemicals, Inc.) describe el uso de un metal de transición y un ligando a base de porfirina como secante para composiciones de resina.

50 **[0018]** Se conoce el uso de mezclas de sales metálicas y ligandos para mejorar el secado de formulaciones de pintura. Por ejemplo, W H Canty, G K Wheeler y R R Myers (*Ind. Eng. Chem.*, 52, 67 (1960)) describe la capacidad de secado de una mezcla de 1,10-fenantrolina (phen) y jabón de Mn, que es similar a la de los complejos Mn-phen preparados. Las mezclas de 2,2'-bipiridina (bpy) y jabones de manganeso muestran un mejor rendimiento de secado que los jabones de manganeso sin bpy (véase P K Weissenborn y A Motiejauskaitė, *Prog. Org. Coat.*, 40, 253 (2000)). Asimismo, R van Gorkum *et al.* (*Inorg. Chem.*, 43, 2456 (2004)), describe que la adición de bpy a Mn(acetilacetato)<sub>3</sub> proporciona una aceleración en el rendimiento del secado y la atribuye a la formación de complejos de manganeso-bipiridina. El uso de complejos de manganeso con acetilacetato y ligandos donadores de nitrógeno bidentados en el secado de pinturas también se ha descrito en EP 1382648 A1 (Universiteit Leiden).

55 **[0019]** En WO 2012/093250 A1 (OMG Additives Limited) se describe que, al poner en contacto una solución acuosa de iones de metales de transición y ligandos polidentados con formulaciones a base de alquido, la formulación resultante muestra una tendencia al desprendimiento reducida en comparación con la introducción de iones de metales y ligandos polidentados en medios no acuosos.

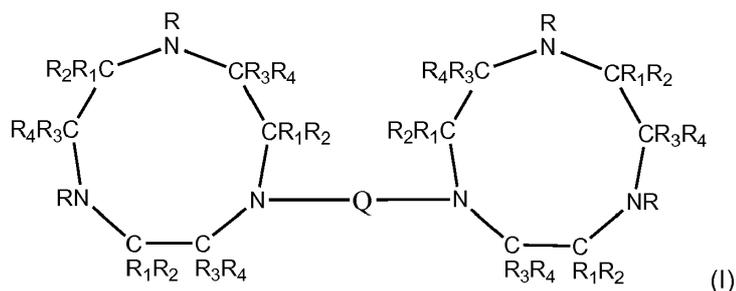
**[0020]** De la literatura reciente, incluida la literatura de patentes, publicada en el campo de las formulaciones de recubrimiento oxidativamente curables, por ejemplo de WO 2008/003652 A1, WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1, WO 2011/098587 A1 y WO 2012/092034 A2, se puede inferir que el índice de curado ventajoso de resinas oxidativamente curables, por ejemplo resinas a base de alquido, resulta del uso de secantes metálicos que comprenden ligandos que dan lugar a complejos de ligandos de metales de transición relativamente estables. En general, cuando se utilizan ligandos polidentados, es decir, ligandos que se unen a un ion metálico a través de uno o más sitios donantes, se puede observar una estabilidad mejorada de los complejos metálicos resultantes en diferentes estados redox en comparación con los complejos correspondientes en los que se utilizan ligandos monodentados.

**[0021]** No obstante, en la técnica se siguen necesitando formulaciones oxidativamente curables para la provisión de formulaciones curables adicionales, que no necesitan comprender secantes a base de cobalto, pero que exhiben, no obstante, índices de curado aceptables. Asimismo, en el campo de las formulaciones a base de alquido oxidativamente curables se sigue necesitando poder proporcionar una formulación que, por un lado, mejore el problema del desprendimiento después del almacenamiento de estas formulaciones que comprenden secantes a base de metales y, por otro lado, requiera una menor modificación por parte de los fabricantes de composiciones de recubrimiento oxidativamente curables adecuadas para su aplicación que las formulaciones a base de alquido oxidativamente curables existentes que no presentan esencialmente secantes a base de metales. La presente invención pretende abordar estas necesidades

### SUMARIO

**[0022]** Hemos descubierto que los complejos de metales de transición, por ejemplo complejos de manganeso, que comprenden ligandos a base de bis-triazacilononano son eficaces para la aceleración del curado de las formulaciones de recubrimiento oxidativamente curables.

**[0023]** Por tanto, observado desde un primer aspecto, la invención proporciona una formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un complejo de un quelante de la fórmula (I):



(donde:

cada R se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH y piridin-2-ilmetil;

Q es un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, cuyo puente puede sustituirse opcionalmente una o más veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> seleccionados de forma independiente; y

cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

y un ion de metal de transición seleccionado de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, donde el complejo no está bien definido.

**[0024]** Observado desde un segundo aspecto, la invención proporciona un método de preparación de una formulación según el primer aspecto de la invención, comprendiendo el método poner en contacto una composición que comprende una resina a base de alquido con una composición que comprende un quelante de fórmula (I). El quelante de la composición que lo comprende puede formar parte o no de un complejo que comprende un ion de metal de transición adecuado.

**[0025]** Observado desde un tercer aspecto, la invención proporciona una composición resultante del curado de una formulación del primer aspecto de la invención, o del curado de una formulación obtenible según el segundo aspecto de la invención.

**[0026]** Observado desde un cuarto aspecto, la invención proporciona un kit que comprende una formulación que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de la fórmula (I), definido según el primer aspecto de la invención, cuya formulación comprende menos de 0,001% en peso de iones de cada uno de entre al menos manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, y, por separado, una composición que comprende

iones de metales de transición seleccionados de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre.

5 **[0027]** Observado desde un quinto aspecto, la invención proporciona un método que comprende la aplicación a un sustrato de una formulación según el primer aspecto de la invención, u obtenible según el segundo aspecto de la invención.

**[0028]** De la exposición que sigue a continuación resultarán evidentes más aspectos y modos de realización de la presente invención.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

10 **[0029]** Como se ha resumido anteriormente, la presente invención se basa, en parte, en el entendimiento de que los complejos de metales de transición, por ejemplo, de manganeso, que comprenden ligandos a base de bis-triazacilononano, o quelantes, de fórmula (I) catalizan más rápido el curado de formulaciones de resina a base de alquido oxidativamente curables de lo que se habría esperado de la técnica anterior.

15 **[0030]** La resina oxidativamente curable de la formulación es a base de alquido. Como se ha indicado anteriormente, las resinas alquídicas son una clase de aglutinante muy conocido utilizadas en composiciones de recubrimiento de formación de película. El término composición de recubrimiento ha de interpretarse ampliamente y abarca, por ejemplo, barnices, recubrimientos primarios, pastas de relleno y esmaltes. Las composiciones de recubrimiento pueden ser a base de disolvente o a base de agua, p. ej., emulsiones. Las composiciones de recubrimiento típicas comprenden recubrimientos de secado al aire a base de disolvente y/o pinturas para uso doméstico. Según modos de realización particulares de la presente invención, las  
20 formulaciones de la invención (incluyendo las composiciones de recubrimiento oxidativamente curables completamente formuladas) son pinturas. Las formulaciones de la invención (incluyendo las composiciones de recubrimiento oxidativamente curables completamente formuladas descritas en el presente documento) pueden comprender tintas, por ejemplo una tinta sobre plancha metálica, tinta litográfica, tinta de impresión en relieve, tinta serigráfica o tinta de sobreimpresión *offset*.

25 **[0031]** Por formulaciones de resina a base de alquido oxidativamente curables se entiende en el presente documento líquidos que forman un recubrimiento sólido continuo como consecuencia del curso de las reacciones oxidativas (curado) y, en general, de la evaporación de una fase continua líquida (generalmente disolvente).

**[0032]** Normalmente, el curado provoca la formación de reticulaciones y otras formaciones de enlaces mediante reacciones que implican componentes insaturados dentro de formulaciones de resinas a base de alquido.

30 **[0033]** En las formulaciones de resinas a base de alquido, también denominadas en el presente documento formulaciones a base de alquido, el aglutinante presente en mayor medida es un alquido. Por aglutinante se entiende en la técnica y en el presente documento el componente (curable) de formación de película dentro de las composiciones curables, es decir, el componente dentro de las composiciones que forma la red tridimensional deseada tras el curado.

35 **[0034]** Normalmente, el componente curable de una composición oxidativamente curable (p. ej., una formulación de la invención) comprenderá entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 98 % en peso, por ejemplo entre aproximadamente 1 % y aproximadamente 90 % en peso del peso total de la composición, p. ej., entre aproximadamente 20 % y aproximadamente 70 % en peso del peso total de la composición. Al menos 50 % en peso de la parte oxidativamente curable (es decir, del aglutinante) en una resina a base de alquido oxidativamente curable, es decir, de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 100 % en peso, es resina alquídica curable. Normalmente, al menos 75 % en peso del aglutinante en una resina a base de alquido oxidativamente curable, es decir, de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 100 % en peso (p. ej., de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 100 % en peso), es resina alquídica curable. Según modos de realización particulares, aproximadamente el 100 % en peso del aglutinante en una resina a base de  
45 alquido oxidativamente curable es resina alquídica curable. El balance, si lo hay, del componente curable (es decir, aglutinante) puede ser, por ejemplo, acrilato curable, uretano, polibutadieno y resinas de éster epoxi. El experto en la materia conoce que la introducción de cantidades de aglutinantes curables distintos a los alquidos curables permite que se introduzcan las distintas propiedades de estos aglutinantes en un grado controlable en el último recubrimiento resultante de la aplicación de una composición, tal como una composición oxidativamente  
50 curable, que puede estar fabricada a partir de la formulación de la invención.

**[0035]** Como se ha descrito anteriormente, las resinas alquídicas oxidativamente curables son un aglutinante muy conocido y, de hecho, dominante en muchas pinturas oxidativamente curables (tanto para uso comercial como doméstico) y otras composiciones de recubrimiento. En particular, se emplean en las composiciones de recubrimiento a base de disolvente.

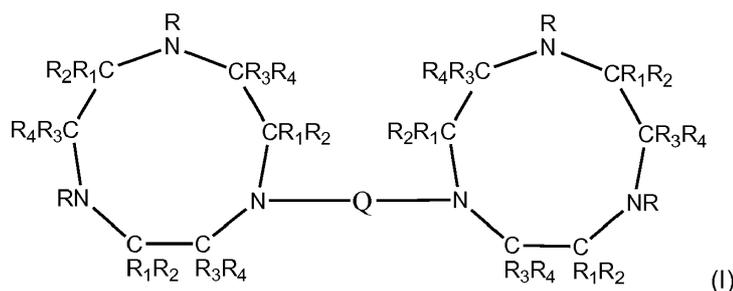
55 **[0036]** Los alquidos (usados en el presente documento como sinónimo de resinas alquídicas) se producen por la condensación, normalmente policondensación, de polioles con ácidos carboxílicos o anhídridos. Para hacerlos

- susceptibles al denominado proceso de secado, algunas resinas alquídicas (es decir, las que son oxidativamente curables, presentes en la formulación de la invención) se hacen reaccionar con triglicéridos insaturados u otra fuente de insaturación. Normalmente se utilizan aceites vegetales y de plantas, tales como aceite de linaza, como fuente de triglicéridos. Por tanto, el término resina alquídica oxidativamente curable se refiere en general
- 5 en la técnica, y en el presente documento, a poliésteres modificados con ácidos grasos. Como se conoce en la técnica, las resinas alquídicas se preparan generalmente mediante reacciones de polimerización por condensación entre tres tipos de monómeros: (i) uno o más polialcoholes (también conocidos como polioles), (ii) uno o más ácidos polibásicos (también conocidos como poliácidos); y (iii) aceites de triglicéridos o ácidos grasos insaturados de cadena larga, que confieren a los alquidos la susceptibilidad al curado.
- 10 **[0037]** Debido a su presencia en los aceites de origen natural, el glicerol es un poliol muy utilizado en la preparación de alquidos. Otros ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen: pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, ditrimetilolpropano y 1,6-hexanodiol.
- [0038]** Los ácidos policarboxílicos y los correspondientes anhídridos, utilizados para sintetizar alquidos, comprenden componentes aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, que derivan generalmente de las materias primas petroquímicas. Los ejemplos típicos de estos poliácidos incluyen: ácido ftálico y sus análogos regioisoméricos, ácido trimelítico, ácido pirromelítico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido tetrahidroftálico.
- 15 **[0039]** Los denominados ácidos grasos secantes o semisecantes adecuados o mezclas de los mismos, útiles en el presente documento, son normalmente ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> no conjugados o conjugados etilénicamente insaturados, tales como ácido oleico, ricinoleico, linoleico, linoléico, licánico y ácidos eleosteáricos o mezclas de los mismos, normalmente utilizados en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.
- 20 **[0040]** Por ácidos grasos secantes y semisecantes se entiende ácidos grasos que presentan la misma composición de ácidos grasos que los aceites (es decir, los ésteres) de los que se derivan. La clasificación de los aceites se basa en el índice de yodo: para un aceite secante el índice de yodo es >140; para un aceite semisecante el índice de yodo oscila entre 125 y 140, y para un aceite no secante el índice de yodo es <125 (véase «Surface Coatings», parte 1, Chapman & Hall, Londres, página 55, 1993).
- 25 **[0041]** Normalmente, las formulaciones a base de alquido oxidativamente curables, tanto en general como según el primer aspecto de la invención, son líquidas. Más normalmente aún, estas formulaciones son a base de disolvente, es decir, comprenden un disolvente orgánico (que puede ser una mezcla de disolventes) para el aglutinante y, según el primer aspecto de la invención, el quelante.
- 30 **[0042]** Dicho de otro modo, «a base de disolvente» implica para el experto en la materia en este contexto formulaciones que se basan en disolventes orgánicos (es decir, no acuosos), es decir, que comprenden un disolvente orgánico como fase continua líquida. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos (que incluyen los alicíclicos y ramificados), tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, cicloheptano e isoparafinas; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; cetonas, p. ej., metilacetona y metilisobutilcetona; alcoholes, tales como butanol secundario, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico y alcohol n-propílico, glicoles tales como propilenglicol; éteres y ésteres de alcohol, monoéteres de glicol, tales como los monoéteres de etilenglicol y dietilenglicol; acetatos de monoeterglicol, tales como acetato de 2-etoxietilo; N-metilpirrolidona; así como mezclas de los mismos. Se incluyen las variantes isoméricas. Por tanto, por ejemplo, el término hexano abarca mezclas de hexanos. Según modos de realización particulares de la invención, el disolvente es un disolvente de hidrocarbilo (es decir, hidrocarburo), p. ej., un disolvente hidrocarbilo alifático, p. ej., disolventes que comprenden mezclas de hidrocarburos. Algunos ejemplos incluyen trementina mineral y
- 35 40 45 disolventes disponibles con las marcas Shellsol, de Shell Chemicals, y Solvesso y Exxsol, de Exxon.
- [0043]** Aunque según muchos modos de realización de los diversos aspectos de las composiciones y formulaciones de la presente invención son a base de disolvente, también se conocen bien las composiciones de recubrimiento y las formulaciones de resina a base de alquido a base de agua, y las composiciones y las formulaciones descritas en el presente documento pueden ser a base de agua (es decir, comprender agua como una fase líquida continua). Por consiguiente, las composiciones y las formulaciones descritas en el presente documento pueden ser de formulaciones de resina a base de alquido en forma de emulsiones y, por tanto, pueden comprender un emulsionante adecuado, como se conoce bien en la técnica.
- 50 **[0044]** Cuando una composición o formulación a base de alquido se denomina en el presente documento "oxidativamente curable", ha de entenderse que este término se utiliza para describir una composición susceptible a las reacciones que se producen entre grupos insaturados (p. ej., dobles enlaces carbono-carbono) y oxígeno del aire, cuyas reacciones constituyen un curado oxidativo y se manifiestan en el endurecimiento y la formación de recubrimientos sólidos que se pueden obtener de estas composiciones o formulaciones. Por tanto, una formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable es una formulación capaz de un curado oxidativo, pero que todavía no se ha dejado curar. Por el contrario, la composición del tercer aspecto de la

invención se dirige a formulaciones después del curado, es decir, cuando se curan. La formación del recubrimiento deseado resultante del curado puede acelerarse mediante el uso de secado catalítico, por ejemplo mediante secantes a base de metales de transición, en particular secantes a base de metales de transición que comprenden quelantes de fórmula (I).

5 **[0045]** Un rasgo característico de los diversos aspectos de la presente invención es el uso de quelantes de fórmula (I). Los complejos que comprenden estos quelantes y uno o más iones de metales de transición adecuados aceleran el curado de la formulación oxidativamente curable de la invención, no dándose esta aceleración en ausencia de iones de metales de transición adecuados.

10 **[0046]** A continuación, se describirá la naturaleza de los quelantes de fórmula (I). Se entenderá que puede utilizarse más de uno de estos quelantes según los diversos aspectos de la invención. Sin embargo, normalmente solo se utilizará un tipo de quelante. El quelante es de fórmula (I):



donde:

15 cada R se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH y piridin-2-ilmetil;

Q es un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, cuyo puente puede sustituirse opcionalmente una o más veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> seleccionados de forma independiente; y

20 cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

**[0047]** Los quelantes de fórmula (I) son dímeros con puente de ligandos a base de triazaciclononano, en los que un átomo de nitrógeno en cada uno de los dos ligandos a base de triazaciclononano se une al mismo enlazador (y, por tanto, al de puente) (Q).

25 **[0048]** Q puede ser un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Estos puentes alquileno son normalmente, aunque no necesariamente, puentes alquileno de cadena lineal como se ha expuesto anteriormente. Sin embargo, pueden ser grupos alquileno cíclicos (p. ej., el puente puede ser ciclohexileno). Donde Q es un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, este puede ser, por ejemplo, fenileno o el arileno correspondiente formado por la abstracción de dos átomos de hidrógeno de naftaleno. Donde Q comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, estos puentes pueden ser, por ejemplo, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-. Se entenderá que cada uno de estos puentes puede sustituirse opcionalmente una o más veces, por ejemplo una vez, por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> (p. ej., grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) seleccionados de forma independiente.

35 **[0049]** En estos quelantes de fórmula (I), Q es normalmente un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. En tal caso, Q es normalmente un alquileno de cadena lineal, p. ej., es etileno, n-propileno, n-butileno, n-pentileno o n-hexileno. Según modos de realización particulares, el puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> es etileno o n-propileno. Según modos de realización aún más particulares, el puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> es etileno. En lo sucesivo, las referencias a propileno pretenden referirse a n-propileno (es decir, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

**[0050]** En modos de realización particulares:

cada R se selecciona de forma independiente de entre: hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH; y/o Q se selecciona de entre etileno y propileno.

40 **[0051]** En modos de realización aún más particulares, cada R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre H y Me, y Q es etileno.

**[0052]** En modos de realización más particulares aún, el quelante de fórmula (I) es 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).

**[0053]** El quelante de fórmula (I) se encuentra normalmente presente en formulaciones según la presente invención en concentraciones desde 0,00005 % hasta 0,5 % en peso, a menudo desde 0,0001 % hasta 0,1 % en peso.

5 **[0054]** Cuando se hace referencia en el presente documento a porcentajes en peso (% en peso o % p/p), estos significan, a menos que un contexto indique claramente lo contrario, porcentajes en peso con respecto al componente de aglutinante (es decir, la resina a base de alquido y cualquier otro aglutinante presente). Con una formulación de recubrimiento a base de alquido oxidativamente curable, por ejemplo, los pesos combinados de los aglutinantes son aquellos con respecto a los que se basan los porcentajes en peso en el presente documento. Por ejemplo, cuando una formulación según el primer aspecto de la invención comprende 0,00005  
10 % p/p de quelante de fórmula (I), esto es con respecto al peso de los componentes curables de la composición (es decir, el peso del aglutinante o de los aglutinantes).

15 **[0055]** Las formulaciones del primer aspecto de la invención comprenderán un complejo del quelante de fórmula (I) con un ion de metal de transición adecuado. Además, hemos reconocido que existe una ventaja técnica al proporcionar una formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable que comprende un quelante (utilizado de manera intercambiable en el presente documento con el término "agente quelante") de fórmula (I), cuya formulación no presenta esencialmente al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre. Estos iones, si están presentes en la formulación, pueden formar junto con el quelante un secante metálico capaz de acelerar el curado oxidativo.

20 **[0056]** Un fabricante de una formulación de resina a base de alquido adecuada para el curado oxidativo puede incluir, por tanto, un quelante de fórmula (I) en una cantidad apropiada para una determinada formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable. Cada tipo de resina a base de alquido oxidativamente curable puede presentar, y normalmente lo hace, diferente sensibilidad hacia el curado de radicales y puede, por tanto, requerir una concentración particular de un secante metálico para un curado óptimo. Sin embargo, determinar la concentración apropiada en la práctica no resulta sencillo, puesto que un secante metálico, por ejemplo un catalizador a base de manganeso, puede iniciar un curado de radicales antes de que se puede aplicar la composición de recubrimiento (p. ej., pintura) que comprende una formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable (y otros componentes), provocando una degradación indeseable y/o un endurecimiento de la formulación de resina. Por el contrario, un fabricante de una formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable, al contrario que el fabricante de una composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada que comprende dicha formulación de resina a base de alquido oxidativamente curable, puede determinar la cantidad óptima de secante metálico para una formulación de resina a base de alquido dada y añadir a lotes del mismo una cantidad adecuada de quelante de fórmula (I) (pero no los iones de metales de transición que permiten la formación de un secante catalíticamente activo, que son a menudo, pero no necesariamente, iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio o cobre). Por tanto, puede añadirse una cantidad adecuada de iones de metales de transición a la formulación resultante mediante, por ejemplo, un fabricante de una composición de recubrimiento completamente formulada, junto con otros componentes para fabricar una composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada.

40 **[0057]** La mezcla de quelantes de fórmula (I) adecuados con formulaciones de resina a base de alquidos en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre que, si están presentes, vuelven estos quelantes catalíticamente activos como secantes metálicos, permite formulaciones al menos menos susceptibles al desprendimiento o a la inestabilidad sin requerir la adición de agentes antidesprendimiento y/o la adopción de otras medidas específicas para evitar el desprendimiento.

45 **[0058]** Además, hemos descubierto que la mezcla de quelantes de fórmula (I) adecuados con formulaciones de resina a base de alquido en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre es ventajosa porque permite formulaciones al menos menos susceptibles al desprendimiento o a la inestabilidad sin requerir la adición de agentes antidesprendimiento y/o la adopción de otras medidas específicas para evitar el desprendimiento. En particular, hemos descubierto que, cuando las formulaciones se preparan poniendo en contacto un quelante de fórmula (I) con una formulación de resina a base de alquido en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, las formulaciones resultantes, después de que se hayan puesto en contacto con una fuente adecuada de iones de metal de transición (normalmente seleccionados de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, p. ej., iones de manganeso mediante los que proporcionar formulaciones del primer aspecto de la invención), curan de forma más rápida que las formulaciones similares (no de la invención) que se preparan poniendo en contacto una composición que comprende una resina a base de alquido con una composición que comprende un complejo bien definido que comprende el mismo quelante de fórmula (I).

50 **[0059]** Por complejo bien definido se entiende en el presente documento (puesto que el término se utiliza de forma habitual en la técnica) un complejo que ha sido aislado de manera que es susceptible a caracterización (es decir, definición) y análisis (p. ej., para determinar su estructura y grado de pureza). Por el contrario, un complejo que no está bien definido es uno que se prepara sin aislamiento del medio (p. ej., medio de reacción) en el que se prepara. Resulta particularmente sorprendente que las formulaciones según el primer aspecto de la invención  
60 se prepara. Resulta particularmente sorprendente que las formulaciones según el primer aspecto de la invención

preparadas de manera distinta que a partir de los complejos bien definidos curen más rápido. Estas formulaciones se describen con más detalle a continuación, en relación con el método del segundo aspecto de la invención.

5 **[0060]** Cuando las formulaciones que comprenden una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I) no presentan esencialmente al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, significa que comprenden menos de 0,001 % en peso de al menos iones de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre. Esto significa que dichas formulaciones presentan menos de un 0,001 % en peso de iones de manganeso, presentan menos de un 0,001 % en peso de iones de hierro, presentan menos de un 0,001 % en peso de iones de cobalto, presentan menos de un 0,001 % en peso de iones de vanadio y presentan menos de un 0,001 % en peso de iones de cobre. Se puede añadir una cantidad adecuada de cationes de metales de transición adecuados (p. ej., iones de uno o más de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre) después de la preparación de dicha formulación, por ejemplo cuando se introducen componentes adicionales opcionales para formar una composición de recubrimiento oxidativamente curable.

15 **[0061]** Las formulaciones particulares que comprenden una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I) pueden, si se desea, comprender menos de 0,0001 % en peso de cada uno de entre al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre. Otras formulaciones de este tipo comprenden menos de 0,001 % en peso de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio, cobre, titanio, molibdeno, tungsteno, cerio y circonio. Otros modos de realización de este tipo de formulaciones de la invención comprenden menos de 0,0001 % en peso de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio, cobre, titanio, molibdeno, tungsteno, cerio y circonio.

25 **[0062]** Idealmente, las formulaciones que no son de la invención con concentraciones de iones de metales de transición específicos de menos de 0,001 % en peso o 0,0001 % en peso carecen de cualquiera de los iones de metales de transición especificados. Sin embargo, obviamente, esto resulta imposible de lograr en la práctica. Por consiguiente, estas formulaciones no presentan preferiblemente los iones de metales de transición especificados en la mayor medida posible.

30 **[0063]** Con el fin de fabricar, según un método del segundo aspecto de la invención, una formulación según el primer aspecto de la invención, una composición que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable se pone en contacto con una composición que comprende un quelante de fórmula (I). La composición que comprende el quelante de fórmula (I) que se pone en contacto con la composición que comprende la resina a base de alquido puede, en algunos modos de realización, comprender un complejo que contiene iones de metales de transición que comprende el quelante. Es un complejo que no está bien definido. Además, puede emplearse una mezcla de complejo bien definido y quelante de fórmula (I) que no sea un complejo en la composición que comprende la resina a base de alquido. En otros modos de realización, la composición que comprende el quelante de fórmula (I) no forma parte de un complejo que contiene iones de metales de transición, en cuyo caso se puede añadir, si se desea, una fuente de iones de metales de transición después (o, de hecho, se han formulado junto con la resina a base de alquido antes de la adición del quelante de fórmula (I)) para formar un complejo que comprende el quelante de fórmula (I) *in situ* (es decir, dentro de la formulación de resina a base de alquido). Se entenderá que dicho complejo puede considerarse no bien definido. A continuación, se describen ambos tipos diferentes de modos de realización.

45 **[0064]** La proporción molar típica entre cualquier ion de metal de transición y el quelante es entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 10:1, a menudo entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 3:1. A menudo, la proporción molar entre el quelante y los iones de metales de transición será de aproximadamente entre 1:2 y 1:1. Sin embargo, este no tiene por qué ser necesariamente el caso. Sin pretender estar ligado a la teoría, un exceso de iones de metales de transición puede ser beneficioso para permitir cierta adsorción sobre partículas sólidas sin perder demasiada actividad secante. Por otro lado, un exceso estequiométrico de quelante puede resultar beneficioso para mejorar la regeneración de especies catalíticamente activas durante el curado, lo que puede llevar a un rendimiento del secado (es decir, curado) mejorado a pesar de la utilización de una cantidad menor de iones de metales de transición. La utilización de un exceso estequiométrico de quelante también puede resultar ventajoso al reducir la intensidad de los complejos metálicos de color. El experto en la materia será capaz de tener en cuenta estas consideraciones al preparar composiciones de recubrimiento oxidativamente curables, por ejemplo formulaciones de la invención.

55 **[0065]** La puesta en contacto del método del segundo aspecto de la invención puede realizarse durante la formulación de las composiciones de recubrimiento de resina a base de alquido oxidativamente curables completamente formuladas (descritas a continuación), en particular si forma parte de un complejo que comprende un ion de metal de transición adecuado.

**[0066]** Si el quelante de fórmula (I) se introduce como un complejo que contiene iones de metales de transición, el complejo puede, por ejemplo, prepararse mediante la puesta en contacto de un quelante de fórmula (I) con una sal de metal de transición adecuada en un disolvente adecuado, lo que significa que tanto el quelante como

la sal de metal de transición, o ambos, pueden encontrarse en un disolvente adecuado antes de la puesta en contacto uno con el otro. La sal puede ser un jabón. La mezcla resultante que contiene complejos puede ponerse en contacto entonces con una composición que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable, que se disuelve normalmente en un disolvente orgánico descrito anteriormente cuando se describen las formulaciones a base de alquido a base de disolvente (o emulsionadas en una formulación a base de agua) como las descritas anteriormente al describir las formulaciones a base de alquido a base de agua.

**[0067]** A partir de la exposición anterior sobre las formulaciones del primer aspecto de la invención se entenderá que, cuando un complejo que no está bien definido se pone en contacto con una composición que comprende una resina a base de alquido, según un método del segundo aspecto de la invención, estos modos de realización están notablemente en relación tanto con el primer como con el segundo aspecto de la invención. Según estos modos de realización, se proporciona una formulación según el primer aspecto de la invención que se puede obtener llevando a cabo un método del segundo aspecto de la invención en el que el quelante no forma parte de un complejo bien definido que comprende un ion de metal de transición adecuado (p. ej., un ion seleccionado de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, p. ej., un ion de manganeso). De forma alternativa, se puede considerar que estas formulaciones se pueden obtener mediante un método del segundo aspecto de la invención, comprendiendo el método además proporcionar el quelante de fórmula (I) como un complejo que se obtiene, o se puede obtener, poniendo en contacto un quelante de fórmula (I) con una sal de metal de transición adecuada (que puede ser un jabón) en un disolvente adecuado. Normalmente, la mezcla resultante se pone en contacto, tal cual (es decir, sin manipulación adicional, incluyendo la purificación), con la composición que comprende la resina a base de alquido. Dicho de otro modo, los modos de realización particulares del segundo aspecto de la invención comprenden la puesta en contacto de la composición que comprende la resina a base de alquido con una mezcla de un quelante de fórmula (I) y una sal que contiene iones de metales de transición adecuada, normalmente de un ion de manganeso, hierro, vanadio, cobalto o cobre.

**[0068]** A menudo, la sal metálica utilizada será una sal de manganeso, normalmente de un estado redox divalente o trivalente. Tras poner en contacto la sal de manganeso (u otro metal de transición) con el quelante, tiene lugar la formación de complejos de manganeso-quelante (u otros complejos de metal de transición-quelante).

**[0069]** La sal de metal de transición utilizada puede ser un sólido, una suspensión, o como una solución en una variedad de disolventes. Normalmente, la sal comprende un ion de manganeso (II) o manganeso (III), aunque también pueden utilizarse otras sales, p. ej., sales de manganeso (IV). Estas sales de manganeso (u otro ion metálico) pueden añadirse como sólidos, suspensiones o como soluciones en una variedad de disolventes. La invención contempla el uso de una mezcla de sales metálicas, aunque normalmente se utiliza una única sal.

**[0070]** La adición del quelante como solución puede resultar ventajosa al permitir una mezcla mejorada y/o más sencilla con (la solución de) aglutinante(s). Puede resultar beneficioso diluir el quelante en un disolvente adecuado antes de añadirlo al aglutinante si se desea para introducir una cantidad muy pequeña de quelante, por lo que se puede lograr una mayor precisión de dosificación. Dependiendo de las propiedades del quelante y la formulación de resina-quelante deseada, los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como heptanos, agua, alcoholes, tales como etanol o propilenglicol, o mezclas de los mismos. El experto en la materia podrá formular fácilmente estas soluciones, generalmente utilizando un disolvente tal como los descritos anteriormente.

**[0071]** Se entenderá que no existe ninguna limitación particular en cuanto a la fuente de los iones de metales de transición. Sin embargo, normalmente, las sales se seleccionan de entre el grupo consistente en  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $MnBr_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $MnSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $(Fe)_2(SO_4)_3$ ,  $Mn(\text{acetilacetato})_2$ ,  $Fe(\text{acetilacetato})_2$ ,  $Mn(\text{acetilacetato})_3$ ,  $Fe(\text{acetilacetato})_3$ ,  $Mn(R_5COO)_3$  (incluyendo  $Mn(\text{acetato})_3$ ),  $Fe(R_5COO)_3$ ,  $Mn(R_5COO)_2$  y  $Fe(R_5COO)_2$  opcionalmente hidratados, donde  $R_5$  se selecciona de entre un alquilo  $C_1$ - $C_{24}$ . Según modos de realización particulares, las sales anteriormente mencionadas se basan en manganeso. Cuando la sal comprende dos grupos  $R_5$ , estos pueden ser iguales o diferentes. Las fracciones de alquilo, por las que se entiende radicales hidrocarbonados saturados, pueden ser de cadena lineal o comprender partes ramificadas y/o cíclicas. De hecho, a lo largo de la memoria, cuando se hace referencia a alquilo, a menos que el contexto indique lo contrario, significa un alquilo  $C_1$ - $C_{24}$ , que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede ser cicloalquil o comprender una parte cíclica (p.ej., el alquilo puede ser ciclohexilmetil), por ejemplo alquilo  $C_{1-10}$  o alquilo  $C_{1-6}$ , p. ej., metilo.

**[0072]** A menudo, la sal de manganeso se selecciona de entre  $Mn(R_5COO)_2$ , en particular seleccionándose  $R_5COO(\cdot)$  de entre acetato, octanoato, 2-etilhexanoato, neodecanoato (3,3,5,5-tetrametilhexanoato) y naftenato. Particularmente a menudo, se utiliza una sal de manganeso, que se selecciona, por ejemplo, de entre manganeso(octanoato)<sub>2</sub>, manganeso(naftenato)<sub>2</sub>, manganeso(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> y manganeso(neodecanoato)<sub>2</sub>. La invención también contempla el uso de una mezcla de diferentes estados redox de los iones de manganeso con el mismo contraión, por ejemplo una mezcla de manganeso(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> y manganeso(2-etilhexanoato)<sub>3</sub>.

**[0073]** El término opcionalmente hidratado se conoce bien en la técnica. Las sales metálicas a menudo contienen moléculas de agua dentro de una red cristalina, que permanecerán presentes a menos que las sales metálicas hidratadas se sometan a etapas de secado específicas mediante calentamiento o secado bajo presión reducida. Sin embargo, también se pueden utilizar sales metálicas parcial o totalmente deshidratadas. Por ejemplo, el acetato de manganeso (II) y el cloruro de manganeso (II) pueden comprarse como sales tetrahidratadas o como sales deshidratadas. El sulfato de manganeso comercial está disponible tanto en forma tetrahidratada como monohidratada.

**[0074]** A menudo, estas sales de metales de transición están comercialmente disponibles como soluciones, en particular si presentan la fórmula  $Mn(R_5COO)_2$  descrita anteriormente, por ejemplo en soluciones de hidrocarburo para facilitar la disolución en las composiciones curables a base de disolventes tales como formulaciones de pintura. Sin embargo, también se pueden utilizar otros disolventes, incluyendo alcoholes y agua (o soluciones acuosas), especialmente para sales de cloruro, sulfato y acetato de iones de manganeso y hierro.

**[0075]** Las formulaciones que comprenden una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I), y que comprenden menos de 0,001 % (o 0,0001 %) en peso de iones de cada uno de entre al menos manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, pueden prepararse poniendo en contacto el quelante de fórmula (I) con (p. ej., añadiéndolo a) un aglutinante a base de alquido oxidativamente curable, normalmente disuelto en un disolvente orgánico descrito anteriormente (o emulsionado en un líquido a base de agua), como se ha descrito anteriormente. El quelante puede añadirse como un material puro a la resina o resinas, o como una solución. La adición del quelante como solución puede resultar ventajosa al permitir una mezcla mejorada y/o más sencilla con (la solución de) aglutinante(s). Puede resultar beneficioso diluir el quelante en un disolvente adecuado antes de añadirlo al aglutinante si se desea para introducir una cantidad muy pequeña de quelante, por lo que se puede lograr una mayor precisión de dosificación. Dependiendo de las propiedades del quelante y la formulación de resina-quelante deseada, los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como heptanos, agua, alcoholes, tales como etanol o propilenglicol, o mezclas de los mismos. El experto en la materia podrá formular fácilmente estas soluciones, generalmente utilizando un disolvente tal como los descritos anteriormente.

**[0076]** Por tanto, como se ha descrito en el presente documento, las formulaciones de la invención, que comprenden complejos que contienen iones de metales de transición del quelante de fórmula (I), pueden prepararse ya sea poniendo en contacto una composición de resina a base de alquido con dicho complejo directamente, o poniendo en contacto una composición de resina a base de alquido con quelante que no forma parte de dicho complejo y añadiendo a continuación a la formulación resultante una fuente de iones de metales de transición. Como un modo de realización adicional del método del segundo aspecto de la invención, puede ponerse en contacto una composición de resina a base de alquido que comprende iones de metales de transición adecuados con el quelante de fórmula (I). En general, las formulaciones de la invención comprenden una concentración de entre aproximadamente 0,0003 % en peso y aproximadamente 0,07 % en peso, por ejemplo aproximadamente 0,0005 % en peso y aproximadamente 0,05 % en peso, p. ej., entre aproximadamente 0,005 % en peso y aproximadamente 0,05 % en peso, del ion de metal de transición adecuado, tal como los descritos inmediatamente a continuación.

**[0077]** Los iones de metales de transición a los que los quelantes de fórmula (I) pueden coordinar, para proporcionar secantes metálicos (complejos que contienen iones de metales de transición que pueden acelerar el curado de la resina a base de alquido oxidativamente curable en la formulación de la invención) pueden ser, por ejemplo, iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, de forma aún más normal iones de manganeso, o mezclas de cualquiera de estos iones metálicos. La valencia de los iones metálicos puede oscilar entre +1 y +6, a menudo entre +2 y +5. Algunos ejemplos incluyen iones metálicos seleccionados de entre el grupo consistente en Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Fe(V), Co(I), Co(II), Co(III), V(II), V(III), V(IV) y V(V), por ejemplo iones metálicos seleccionados de entre el grupo consistente en Mn(II), Mn(III) y Mn(IV).

**[0078]** En complejos que comprenden el quelante de fórmula (I), el número de iones metálicos por molécula de quelante puede ser 1 o 2. Puesto que un quelante de fórmula (I) contiene dos fracciones donadoras de nitrógeno cíclico, cada uno de esos anillos puede unirse a un ion metálico. Por tanto, se puede obtener una proporción molar del quelante de fórmula (I) con respecto al ion metálico de 1:2. También se pueden obtener complejos o especies mediante los que un quelante de fórmula (I) se une a un único ion metálico, por ejemplo si se emplea un exceso molar de quelante de fórmula (I). De esta manera, se proporciona una proporción molar del quelante de fórmula (I) con respecto al ion metálico de 1:1.

**[0079]** Se puede utilizar, y en general se utilizará, una formulación de la invención en la fabricación de una composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada. Por el término «composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada» se entiende, como conocen los expertos en la materia, formulaciones oxidativamente curables que comprenden componentes adicionales además del aglutinante (el material oxidativamente curable, que es predominantemente resina alquídica oxidativamente curable según la presente invención), una fase continua de disolvente/líquido acuosa o no acuosa y cualquier

secante metálico destinado a acelerar el proceso de curado. Estos componentes adicionales se incluyen en general para conferir propiedades deseadas a la composición de recubrimiento, tales como color u otras características visuales como brillo o mate), físicas, químicas e incluso de estabilidad biológica (confiriéndose estabilidad biológica mejorada a las composiciones de recubrimiento mediante el uso de biocidas por ejemplo), o

5

**[0080]** Por ejemplo, estos componentes adicionales opcionales pueden seleccionarse de entre disolventes, antioxidantes (a veces denominados agentes antidesprendimiento), secantes adicionales (es decir, que no comprenden quelantes de fórmula (I)), secantes auxiliares, colorantes (incluidas tintas y pigmentos de color), agentes de relleno, plastificantes, modificadores de la viscosidad, absorbentes de luz UV, estabilizantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, lubricantes, emulsionantes (en particular cuando una composición de recubrimiento oxidativamente curable o una formulación de la invención es a base de agua), agentes antiespumantes, modificadores de la viscosidad, agentes antiincrustantes, biocidas (por ejemplo, bactericidas, fungicidas, algicidas e insecticidas), agentes anticorrosión, agentes antirreflectantes, agentes anticongelantes, ceras y espesantes. Normalmente, las formulaciones preparadas según los modos de realización del método del segundo aspecto de la invención comprenderán al menos un disolvente orgánico, seleccionado de entre la lista de disolventes descritos anteriormente y un agente de relleno, y generalmente un agente antidesprendimiento, además del alquido y opcionalmente otros aglutinantes y quelante presente en la formulación de la invención. El experto en la materia está familiarizado con la incorporación de estos y otros componentes a la composición de recubrimiento oxidativamente curable para optimizar estas propiedades de las composiciones.

10

15

**[0081]** Se entenderá que algunos de estos componentes adicionales opcionales poseen más de una propiedad funcional. Por ejemplo, algunos agentes de relleno también pueden funcionar como colorantes. La naturaleza de cualquier componente adicional y las cantidades utilizadas se pueden determinar según el conocimiento de los expertos en la materia y dependerá de la aplicación que se le quiera dar a las composiciones de recubrimiento curables. A continuación, se proporcionan ejemplos, pero estos pretenden ser ilustrativos, no limitativos.

25

30

35

40

**[0082]** Cuando se produce una composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada, es decir, por ejemplo, una pintura, a menudo se incluyen uno o más antioxidantes (habitualmente denominados en la técnica agentes antidesprendimiento) para evitar el curado prematura de la composición de recubrimiento oxidativamente curable antes de su uso. Dicho curado prematuro puede manifestarse mediante, por ejemplo, la formación de una película sobre la composición de recubrimiento oxidativamente curable o una materia grumosa en dicha composición como resultado del curado durante el almacenamiento, por ejemplo el endurecimiento de la superficie de una capa de pintura en un bote, debido a la actividad del secante con el oxígeno sobre el aglutinante oxidativamente curable. Se entiende que los agentes antidesprendimiento reducen el desprendimiento extinguiendo los radicales formados y/o mediante la inactivación de catalizadores de secado uniéndose a uno o más de los sitios de coordinación. Los ejemplos incluyen, pero sin carácter limitativo, metiletilcetoxima, acetoxima, butiraldoxima, metilisobutilcetoxima, 2-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, t-butilhidroquinona, dialquilhidroxilamina, acetilacetato, amoniaco, vitamina E (tocoferol), hidroxilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, 2-t-butil-4-metilfenol y 2-[(1-metilpropil)amino]etanol. Según modos de realización particulares, el agente antidesprendimiento se selecciona de entre el grupo consistente en metiletilcetona-oxima, acetoxima, butiraldoxima, dialquilhidroxilamina, amoniaco, hidroxilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, o-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol y 2-t-butil-4-metilfenol.

45

**[0083]** La cantidad de agente antidesprendimiento presente en una composición de recubrimiento oxidativamente curable está normalmente entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 2,5 % en peso. El agente antidesprendimiento o antioxidante puede añadirse a una formulación de resina a base de alquido, p. ej., de la invención, junto con el quelante (o de forma independiente del quelante) antes de la preparación de una composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada o durante la preparación de la misma (por ejemplo, una pintura u otra composición de recubrimiento).

**[0084]** Los colorantes incluyen pigmentos y tintas. El dióxido de titanio es un pigmento comúnmente incluido en muchas composiciones de recubrimiento, en particular en pinturas.

50

**[0085]** Pueden añadirse agentes de relleno a una composición de recubrimiento oxidativamente curable por varios motivos, por ejemplo para aumentar la composición de recubrimiento y para comparar las propiedades particulares en la composición curada. Normalmente, los agentes de relleno serán sólidos inorgánicos que se introducen generalmente en forma de partículas (finamente divididas). Los ejemplos incluyen sílice, silicatos o arcillas (por ejemplo, mica, talco, caolín), carbonato u otros minerales y sales metálicas u óxidos (tales como mármol, cuarcita). Para el experto en la materia resultarán evidentes otros agentes de relleno adecuados.

55

**[0086]** Puede resultar ventajoso que un fabricante de resina alquídica determine una concentración particular de secante metálico adecuada para una formulación de resina a base de alquido particular para que el fabricante recomiende a los usuarios de la formulación una fuente adecuada de iones de metales de transición que pueden añadirse para generar un secante metálico deseado *in situ*.

[0087] Además, según el cuarto aspecto de la invención, se proporciona un kit que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I), definido según el primer aspecto de la invención, que comprende menos de 0,001 % en peso de iones de cada uno de entre al menos manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre y, por separado, una composición que comprende una fuente de iones de metales de transición adecuados, normalmente iones seleccionados de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, más normalmente, iones de manganeso, a menudo en forma de una sal tal como las descritas anteriormente, para mezclar con la formulación. El kit puede comprender opcionalmente instrucciones u otras directrices en cuanto a métodos según los que pueden ponerse en contacto la formulación y los iones de metales de transición. De esta manera, la fabricación de una formulación de la invención puede, después de optimizar la naturaleza de la fuente de los iones de metales de transición, por ejemplo mediante la preparación de una solución particular de una sal particular de iones de metales de transición, optimizar la manera en la que se pueden preparar formulaciones que contienen complejos de metales de transición. La preparación de una composición de recubrimiento a base de alquido oxidativamente curable la puede realizar el fabricante de dichas composiciones (p. ej., un fabricante de pintura) o un consumidor final de composiciones de recubrimiento a base de alquido oxidativamente curables, que puede poner en contacto una fuente de iones de metales de transición con una composición de recubrimiento a base de alquido oxidativamente curable completamente formulada de otro modo,

[0088] También se encuentra dentro del alcance de la presente invención que un fabricante de pintura, por ejemplo, añada mezclas de jabón metálico/quelante comerciales, como el ejemplo no limitativo de Borchers® Dry 0410 (una mezcla de bpy con Mn(neodecanoato)<sub>2</sub> comercialmente disponible en OMG), como una mezcla de bpy con Mn(neodecanoato)<sub>2</sub>. El quelante adicional presente en la resina alquídica mejorará el funcionamiento del secado sin causar un amarilleamiento excesivo que pueda producirse si se añade más mezcla de jabón de Mn/ligando a la formulación de pintura.

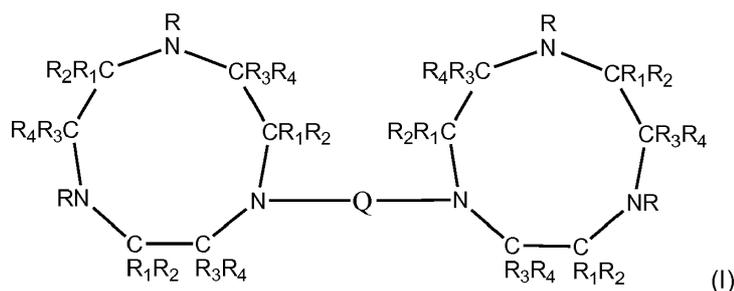
[0089] De forma adicional, se pueden añadir uno o más secantes auxiliares a la composición de recubrimiento oxidativamente curable completamente formulada. Estos secantes auxiliares pueden ser componentes adicionales opcionales dentro de la formulación de la invención, pero a menudo no están presentes en la misma. Estos secantes auxiliares incluyen jabones de ácidos grasos de circonio, bismuto, bario, cerio, calcio, litio, estroncio y cinc. Normalmente, los jabones de ácidos grasos son octanonatos, hexanoatos y naftenatos opcionalmente sustituidos. Sin estar ligado a la teoría, se entiende en general que los secantes auxiliares (a veces denominados secantes completos) disminuyen el efecto de adsorción del secante principal en las partículas sólidas a menudo presentes en una composición de recubrimiento oxidativamente curable. También pueden estar presentes otros secantes auxiliares con base no metálica, si se desea. Estos pueden incluir, por ejemplo, compuestos de tiol, como se describe en US 2001/0008932 A1 (Bakkeren *et al.*) o biomoléculas como se describe en US 2005/0245639 A1 (Oostveen *et al.*). Las concentraciones de los secantes auxiliares dentro de las composiciones de recubrimiento oxidativamente curables (de formulaciones de la invención) están normalmente entre aproximadamente 0,01 % en peso y 2,5 % en peso como se conoce en la técnica.

[0090] Las formulaciones de la invención (incluyendo las composiciones de recubrimiento oxidativamente curables completamente formuladas descritas en el presente documento) pueden utilizarse como un recubrimiento decorativo, p. ej., aplicado a sustratos de madera, tales como marcos de puertas o ventanas, o para otros sustratos tales como los realizados con materiales sintéticos (tales como plásticos incluidos los materiales elastoméricos), hormigón, piel, tejido, vidrio, cerámica o metal, según el quinto aspecto de la invención. Entonces, la composición aplicada de esta manera se puede dejar curar. En este sentido, el tercer aspecto de la invención se refiere a una formulación según el primer aspecto, u obtenible según el segundo aspecto, cuando cura.

[0091] Todas y cada una de las referencias de patentes y de no patentes a las que se hace referencia en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad, como si los contenidos completos de cada referencia se establecieran en el presente documento en su totalidad.

[0092] La invención puede comprenderse de forma adicional con referencia a las siguientes cláusulas no limitantes:

1. Formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un complejo de un quelante de la fórmula (I):



(donde:

5 cada R se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH y piridin-2-ilmetil;

Q es un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, cuyo puente puede sustituirse opcionalmente una o más veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> seleccionados de forma independiente; y cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

10 y un ion de metal de transición seleccionado de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, donde el complejo no está bien definido.

2. Formulación de la cláusula 1, donde cada R se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH y Q se selecciona de entre etileno y n-propileno.

3. Formulación de la cláusula 2, donde cada R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno y metilo y Q es etileno.

15 4. Formulación de la cláusula 1, donde el quelante es 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7,-triazaciclonon-1-il)-etano.

5. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 4, donde el quelante está presente en la formulación en una concentración de entre aproximadamente 0,00005 % en peso y aproximadamente 0,5 % en peso con respecto a la resina curable.

20 6. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 4, donde el quelante está presente en la formulación en una concentración de entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 0,1 % en peso con respecto a la resina curable.

7. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, que es una formulación a base de disolvente.

8. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 7, que comprende además un agente antidesprendimiento.

25 9. Formulación de la cláusula 8, donde el agente antidesprendimiento se selecciona de entre el grupo consistente en metiletilcetona-oxima, acetinoxima, butiraldoxima, dialquilhidroxilamina, amoniaco, hidroxilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, o-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol y 2-t-butil-4-metilfenol.

10. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 9, donde el complejo comprende un ion de manganeso.

30 11. Método de preparación de una formulación según se define en cualquiera de las cláusulas 1 a 10, comprendiendo el método poner en contacto una composición que comprende una resina a base de alquido con una composición que comprende un quelante de fórmula (I).

35 12. Método de la cláusula 11, donde el método comprende poner en contacto una formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I), según se define en la reivindicación 1, cuya formulación comprende menos de 0,001 % en peso de iones de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, con una fuente de iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio o cobre.

13. Método de la cláusula 12, donde los iones de metales de transición son iones de manganeso.

14. Método de la cláusula 12 o la cláusula 13, donde una solución de iones de metales de transición se pone en contacto con la formulación.

40 15. Método de cualquiera de las cláusulas 12 a 14, donde la formulación se pone en contacto con una sal opcionalmente hidratada seleccionada de entre el grupo consistente en MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnBr<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, (Fe)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>2</sub>, Fe(acetilacetato)<sub>2</sub>,

Mn(acetilacetato)<sub>3</sub>, Fe(acetilacetato)<sub>3</sub>, Mn(R<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>, Fe(R<sub>5</sub>COO)<sub>3</sub>, Mn(R<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub> y Fe(R<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>, donde cada R<sub>5</sub> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>.

5 16. Método de la cláusula 15, donde la formulación se pone en contacto con una sal opcionalmente hidratada seleccionada de entre el grupo consistente en MnSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>3</sub>, Mn(octanonato)<sub>2</sub>, Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Mn(naftenato)<sub>2</sub> y Mn(neodecanoato)<sub>2</sub>.

17. Método de la cláusula 11, donde la composición que comprende el quelante de fórmula (I) comprende un complejo según se define en la cláusula 1.

10 18. Método de la cláusula 17, donde la composición que comprende el complejo comprende una mezcla del quelante de fórmula (I) y una sal del ion de metal de transición.

19. Método de la cláusula 18, donde la sal es según se define en la cláusula 15 o la cláusula 16.

20. Formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 10, que se puede obtener mediante un método según se define en cualquiera de las cláusulas 12 a 19.

15 21. Composición resultante del curado de una formulación según se define en cualquiera de las cláusulas 1 a 10 y 20.

20 22. Kit que comprende una formulación que comprende una resina a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de fórmula (I) definido en la cláusula 1, cuya formulación comprende menos de 0,001 % en peso de iones de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, y, por separado, una composición que comprende iones de metales de transición seleccionados de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre.

23. Kit de la cláusula 22, donde los iones de metales de transición son iones de manganeso.

24. Kit de la cláusula 23, donde los iones se proporcionan como una sal según se define en la cláusula 15 o la cláusula 16.

25 25. Método que comprende la aplicación a un sustrato de una formulación según se define en cualquiera de las cláusulas 1 a 10 y 20.

[0093] Los ejemplos no limitativos que aparecen a continuación ilustran de forma más completa los modos de realización de la presente invención.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

30 [0094] El ligando 1,2-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclono-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) (nivel de pureza de 92,4 % p/p) se obtuvo según se da a conocer en WO 2012/003712 (Unilever PLC *et al.*). Se obtuvo [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>-DTNE)]Cl<sub>2</sub> (nivel de pureza de 87 % p/p) según se da a conocer en WO 2011/106906 Unilever PLC *et al.* Se obtuvo resina alquídica (número de catálogo A/1552/15; una solución de resina alquídica de 70 % en peso en trementina mineral) de Acros Organics. Se obtuvo manganeso (II) 2-etilhexanoato (abreviado Mn(2-EH)<sub>2</sub> a continuación; número de catálogo 93-2532; solución al 40 % en alcoholes minerales, 6 % en peso de Mn) de Strem Chemicals. Se obtuvo tetrahidrato de acetato de manganeso(II) y dihidrato de acetato de manganeso(III) de Aldrich. Se obtuvo tetrahidrato de cloruro de manganeso de Fluka.

#### *Experimento 1a*

40 [0095] A 5 g de resina alquídica se le añadieron 16,8 mg de Me<sub>4</sub>-DTNE disuelto en 0,10 mL de etanol. Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 41,67 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> y se removió la mezcla manualmente durante alrededor de 1 minuto. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,05 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,07 % en peso con respecto a la resina sólida) y una proporción molar 1:1 de Mn:Me<sub>4</sub>-DTNE. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. Se midió un tiempo de secado de 1,2 h.

#### *Experimento 1b*

50 [0096] Se repitió el experimento 1a, con la excepción de que se utilizó tetrahidrato de acetato de manganeso(II) en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>: Se añadieron a la resina 11,2 mg de tetrahidrato de acetato de manganeso(II) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 1,2 h.

#### *Experimento 1c*

**[0097]** Se repitió el experimento 1a, con la excepción de que se utilizó dihidrato de acetato de manganeso(III) en lugar de  $Mn(2-EH)_2$ ; se añadieron a la resina 12,2 mg de dihidrato de acetato de manganeso(III) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 1,1 h.

*Experimento 1d*

- 5 **[0098]** Se repitió el experimento 1a, con la excepción de que se utilizó tetrahidrato de cloruro de manganeso en lugar de  $Mn(2-EH)_2$ ; se añadieron a la resina 9,0 mg de tetrahidrato de cloruro de manganeso(II) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 1,1 h.

*Experimento 2*

- 10 **[0099]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 8,4 mg de  $Me_4$ -DTNE disuelto en 0,10 mL de etanol. Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 41,67 mg de  $Mn(2-EH)_2$  y se removió la mezcla manualmente durante alrededor de 1 minuto. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,05 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,07 % en peso con respecto a la resina sólida) y una proporción molar 2:1 de Mn: $Me_4$ -DTNE. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. Se midió un tiempo de secado de 1,9 h.

*Experimento 3a*

- 20 **[0100]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 3,4 mg de  $Me_4$ -DTNE disuelto en 0,04 mL de etanol. Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 8,3 mg de  $Mn(2-EH)_2$  y se removió la mezcla manualmente durante alrededor de 1 minuto. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una proporción molar 1:1 de Mn: $Me_4$ -DTNE. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. Se midió un tiempo de secado de 3,0 h.

*Experimento 3b*

- 30 **[0101]** Se repitió el experimento 3a, con la excepción de que se utilizó tetrahidrato de acetato de manganeso(II) en lugar de  $Mn(2-EH)_2$ : Se añadieron a la resina 2,23 mg de tetrahidrato de acetato de manganeso(II) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 2,8 h.

*Experimento 3c*

- 35 **[0102]** Se repitió el experimento 3a, con la excepción de que se utilizó dihidrato de acetato de manganeso(III) en lugar de  $Mn(2-EH)_2$ ; se añadieron a la resina 2,44 mg de dihidrato de acetato de manganeso(III) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 2,7 h.

*Experimento 3d*

**[0103]** Se repitió el experimento 3a, con la excepción de que se utilizó tetrahidrato de cloruro de manganeso en lugar de  $Mn(2-EH)_2$ ; se añadieron a la resina 1,80 mg de tetrahidrato de cloruro de manganeso(II) disuelto en 0,3 mL de etanol. Se midió un tiempo de secado de 3,0 h.

40 *Experimento 4*

- 45 **[0104]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 1,7 mg de  $Me_4$ -DTNE disuelto en 0,02 mL de etanol. Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 8,3 mg de  $Mn(2-EH)_2$  y se removió la mezcla manualmente durante alrededor de 1 minuto. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una proporción molar 2:1 de Mn: $Me_4$ -DTNE. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. Se midió un tiempo de secado de 3,7 h.

50 *Experimento 5*

**[0105]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 16,0 mg de  $[Mn_2(\mu-O)_2(\mu-CH_3COO)(Me_4-DTNE)]Cl_2$  disuelto en 0,2 mL de etanol. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,05 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,07 %

en peso con respecto a la resina sólida). Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. Se midió un tiempo de secado de 4,8 h.

*Experimento comparativo 6 - resina alquídica con 2-etilhexanoato de manganeso(II)*

**[0106]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 41,67 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub>. Esto llevó a un nivel de Mn de 0,05 % en peso con respecto a la solución de resina (o 0,07 % en peso con respecto a la resina sólida). Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y a continuación se almacenó en un vial cerrado durante la noche. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. No se observó secado en 8h.

*Experimento comparativo 7*

**[0107]** A 5 g de resina alquídica se le añadieron 16,8 mg de Me<sub>4</sub>-DTNE disuelto en 0,1 mL de etanol. Esta mezcla se removió manualmente durante alrededor de 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se esparcieron 150 mg de esta mezcla de forma uniforme sobre 10 cm<sup>2</sup> de una placa de vidrio. Se determinó la sequedad de la película cada 30 minutos pasando una aguja por la película. Se definió «seca» cuando la aguja ya no pudo pasar por la película, pero produjo el arrugamiento de la superficie de la película. No se observó secado en 8h.

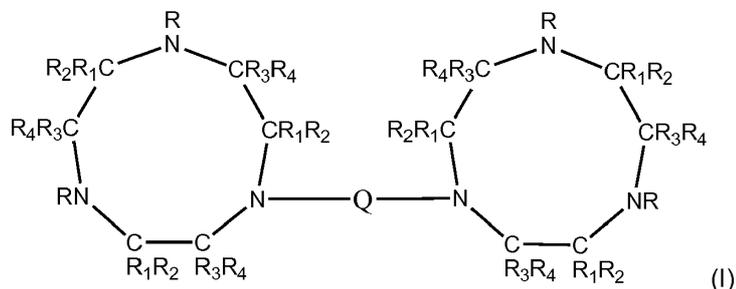
**[0108]** Los resultados de los experimentos 1a, 2, 3a, 4 y 5 y del experimento comparativo 6 muestran que la presencia de Me<sub>4</sub>dtne ya sea dosificada junto con Mn(2-EH)<sub>2</sub> (experimentos 1a, 2, 3a y 4) o como un complejo dinuclear bien definido (experimento 5) produjo una actividad de secado de pintura considerablemente mejorada en comparación con Mn(2-EH)<sub>2</sub> solo. La comparación de forma adicional de los resultados de los experimentos 1a, 2, 3a y 4 (mezclando ligando de Me<sub>4</sub>dtne con Mn(2-EH)<sub>2</sub>) con el experimento 5 (utilizando el complejo preformado bien definido con Me<sub>4</sub>dtne) muestra que el tiempo de secado del ligando de Me<sub>4</sub>dtne/mezcla de Mn(2-EH)<sub>2</sub> es considerablemente más rápido que el encontrado para el complejo bien definido. Por ejemplo, el experimento 2 y el 5 (ambos con un 0,05 % de Mn en la formulación) produjeron en el experimento 2 un tiempo de secado de 1,9 h y en el experimento 5 de 4,8 h. Incluso la reducción de la cantidad de Mn en el experimento en un factor de 5 (a 0,01 % de Mn) produjo un mejor tiempo de secado (3,7 h) que el que se encontró para el complejo bien definido a un nivel de Mn de 0,05 %.

**[0109]** Además, los experimentos 1a-1d and 3a-3d muestran que en combinación con el ligando de Me<sub>4</sub>dtne, se obtiene un tiempo de secado similar de la resina alquídica independientemente de la sal de Mn utilizada (siendo Mn(2-EH)<sub>2</sub>, Mn(acetato)<sub>2</sub>, Mn(acetato)<sub>3</sub>, o MnCl<sub>2</sub>).

**[0110]** Finalmente, el experimento comparativo 7 muestra que no se obtiene resina alquídica cuando se utiliza el ligando de Me<sub>4</sub>dtne sin jabón o sal de manganeso.

## REIVINDICACIONES

1. Formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un complejo de un quelante de la fórmula (I):



5 (donde:

cada R se selecciona de forma independiente de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>COOH y piridin-2-ilmetil;

10 Q es un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, cuyo puente puede sustituirse opcionalmente una o más veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> seleccionados de forma independiente; y

cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se selecciona de forma independiente de entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquihidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)

y un ion de metal de transición seleccionado de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, donde el complejo no está bien definido.

2. Formulación de la reivindicación 1, donde Q es etileno, n-propileno, n-butileno, n-pentileno o n-hexileno.

15 3. Formulación de la reivindicación 1, donde el quelante es 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7,-triazaciclono-1-il)-etano.

4. Método de preparación de una formulación según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo el método poner en contacto una composición que comprende una resina a base de alquido con una composición que comprende un quelante de fórmula (I).

20 5. Método de la reivindicación 4, donde el método comprende poner en contacto una formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de la fórmula (I), según se define en la reivindicación 1, cuya formulación comprende menos de 0,001 % en peso de iones de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, con una fuente de iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio o cobre.

25 6. Método de la reivindicación 5, donde la formulación se pone en contacto con una sal opcionalmente hidratada seleccionada de entre el grupo consistente en MnSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>3</sub>, Mn(octanonato)<sub>2</sub>, Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Mn(naftenato)<sub>2</sub> y Mn(neodecanoato)<sub>2</sub>.

7. Método de la reivindicación 4, donde la composición que comprende el quelante de fórmula (I) comprende un complejo según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30 8. Método de la reivindicación 7, donde la composición que comprende el complejo comprende una mezcla del quelante de fórmula (I) y una sal del ion de metal de transición.

9. Formulación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se puede obtener mediante un método según se define en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

35 10. Composición resultante del curado de una formulación según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 9.

11. Método que comprende la aplicación a un sustrato de una formulación según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 9.

40 12. Kit que comprende una formulación que comprende una resina curable a base de alquido oxidativamente curable y un quelante de la fórmula (I), según se define en la reivindicación 1, cuya formulación comprende menos de 0,001 % en peso de iones de cada uno de entre manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, y, por separado, una composición que comprende iones de metales de transición seleccionados de entre el grupo consistente en iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre.

**13.** Kit de la reivindicación 12 donde Q es etileno, n-propileno, n-butileno, n-pentileno o n-hexileno o el quelante es 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7,-triazaciclono-1-il)-etano.