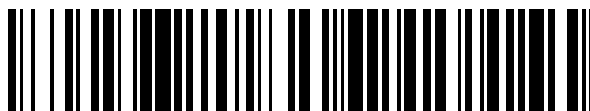


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 593**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/GB2013/053360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096831**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13812032 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2935471**

54 Título: **Composiciones líquidas curables**

30 Prioridad:

19.12.2012 GB 201222908

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

07.05.2018

73 Titular/es:

**PQ SILICAS UK LIMITED (100.0%)
Bank Quay 4 Liverpool Road
Warrington Cheshire WA5 1AQ, GB**

72 Inventor/es:

**MOREA, GEMMA y
MINIHAN, ALAN REGINALD**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 666 593 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

Composiciones líquidas curables

Campo

5 **[0001]** La invención se refiere a composiciones líquidas curables, como pinturas alquídicas, que contienen un ligante curable por reticulación oxidativa, por ejemplo por reacción con oxígeno del aire ambiente. En concreto, la invención se refiere a composiciones líquidas curables, conteniendo complejos de quelato de metal de transición como compuestos secantes, junto con un agente mateante utilizado para proporcionar un acabado mate en superficies de las composiciones curadas.

Antecedentes

10 **[0002]** La pintura al aceite, una de las formas más antiguas de pintura, se basa en un ligante curable proveniente de aceites vegetales, denominados aceites de temple, como la linaza. Dichos aceites son ésteres formados por la reacción de ácido graso con glicerol: la cola hidrocarbonada del ácido graso incluye dienos conjugados que pueden someterse a reticulación mutua en presencia de oxígeno, u otros generadores de oxígeno, como peróxidos.

15 **[0003]** Las versiones modernas y sintéticas de dichas pinturas al aceite se denominan pinturas alquídicas. El término alquídico se forma a partir del AL de ALcoholes polihídricos y el CID (modificado a KYD) de los áCIDos utilizados para reaccionar y formar un poliéster. Por lo tanto, los términos alquídico y poliéster son sinónimos. Habitualmente, el término alquídico se suele utilizar para referirse a poliésteres modificados para incluir cadenas de ácidos grasos a partir de aceites de temple como grupos laterales de la cadena de polímero.

20 **[0004]** Se puede preparar una resina alquídica habitual mediante el calentamiento de un aceite de temple (también denominado aceite seco o semisecho en el estado de la técnica y en la presente memoria) como aceite de linaza con un anhídrido de ácido y glicerol para obtener un poliéster con grupos laterales insaturados (a saber, cadenas de hidrocarburos C₁₂ a C₂₄) derivados de grupos de ácidos grasos del aceite.

25 **[0005]** Para su uso en pinturas, barnices, tintas o materiales de revestimiento, la resina alquídica puede estar o bien emulsionada en agua o en una solución acuosa, o bien disuelta en un disolvente orgánico. Por razones de brevedad, el término «pinturas alquídicas» se utiliza en la presente memoria para referirse a pinturas a base de agua o aceite, barnices, tintas, materiales de revestimiento o similares basados en un ligante alquídico curable por reticulación oxidativa. Normalmente, el oxígeno ambiente del aire proporcionará la reticulación oxidativa, aunque pueden emplearse de manera adicional o alternativa otras fuentes de óxido, como peróxidos, según se
30 dispone en el presente documento.

[0006] Se entiende que el secado de pinturas alquídicas se lleva a cabo mediante dos mecanismos distintos e identificables. En primer lugar, la evaporación del disolvente de la composición deriva en que se forme una capa pegajosa con una alta viscosidad. En segundo lugar, la reticulación oxidativa tiene lugar entre grupos de ácidos grasos insaturados de la resina alquídica en la capa resultante del endurecimiento de la capa. Estos dos
35 mecanismos se conocen como secado físico y secado químico (este último también denominado en la presente descripción secado o curado oxidativo) y pueden llevarse a cabo de forma simultánea y/o secuencial. La etapa de secado químico es un proceso de autooxidación que normalmente se lleva a cabo mediante un mecanismo de reacción en cadena de radicales libres que puede describirse en función de las fases de iniciación, propagación y terminación. Muchas pinturas alquídicas incluyen un agente secante que actúa como iniciador de esta etapa de
40 secado químico.

[0007] Generalmente, los compuestos de cobalto, concretamente jabones de cobalto, se utilizan ampliamente como agentes secantes (catalizadores de la iniciación del secado químico) para el secado oxidativo de pinturas alquídicas o de pinturas basadas en otras resinas curables. En los últimos años, la naturaleza tóxica y potencialmente cancerígena del cobalto, así como su inconveniencia como desecho en el medio ambiente, han derivado en que la industria de la pintura alquídica abandone los compuestos secantes a base de cobalto y se
45 decante por compuestos secantes alternativos. La publicación de la solicitud de patente internacional WO2008/003652 A1 da a conocer compuestos secantes para el secado al aire de resinas y revestimientos de base alquídica, como pintura, tintas para barniz o colorantes para madera, y revestimientos para suelo de linóleo, en base a un complejo de hierro/manganeso que contiene ligandos dadores de nitrógeno tetradentados, pentadentados o hexadentados.
50

[0008] Los ligantes curables por reticulación oxidativa, además de utilizarse en pinturas, también pueden emplearse como base para resinas termoestables utilizadas para diversos fines industriales como materiales de fundición, materiales reforzados con fibra y revestimientos.

[0009] Cuando los ligantes curables se utilizan en materiales estructurales, en lugar de en pinturas, barnices, tintas o similares, el curado puede conseguirse mediante la incorporación adicional de un monómero de vinilo insaturado, como estireno, en la resina para facilitar la reticulación (curado) de la resina en combinación con un iniciador de tipo peróxido a través de un mecanismo de copolimerización de radicales libres. De nuevo, es habitual el uso de compuestos a base de cobalto como agentes secantes (acelerador primario) para acelerar el curado de dichas resinas alquídicas curables. Según se ha dispuesto anteriormente en relación a las pinturas alquídicas, es deseable reemplazar los compuestos secantes a base de cobalto con alternativas más seguras y más aceptables desde el punto de vista medioambiental. La publicación de la solicitud de patente internacional WO2011/083309 A1 da a conocer aceleradores que ayudan en el curado de resinas de poliéster insaturado, resinas de éster de vinilo y resinas acrílicas junto con iniciadores de tipo peróxido. Los aceleradores que se dan a conocer son a base de complejos de hierro/manganeso de un ligando dador de nitrógeno tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado.

[0010] En el documento US 2009/0004396 se dan a conocer resinas de poliéster insaturado altamente ramificado y funcionalizado con éter alílico, útiles para composiciones de revestimiento. La composición de revestimiento puede comprender al menos un secador de metal, por ejemplo un carboxilato, un naftenato o un compuesto de ácidos grasos de cobalto, manganeso u otros metales. La composición de revestimiento puede además incorporar un pigmento inorgánico, del cual se dan a conocer ejemplos que incluyen, entre otros, óxido de silicio, silicato de magnesio-aluminio y silicato de calcio-aluminio.

[0011] El documento US 2001/0179268 da a conocer oligómeros de epoxi silano de bajo VOC que sirven para formar composiciones de revestimiento a base de agua. Dichas composiciones pueden incluir un reticulador y un ligante, por ejemplo un silicato. Un sustrato revestido con la composición puede presentar una "acabado" con una sustancia de sílice, como un silicato o una sílice coloidal.

[0012] En el documento WO 2004/090054 se dan a conocer composiciones de esmalte y de sellado que pueden comprender una resina alquídica, un secante y un tixotrópico. El secante puede ser un octato, un naftenato o un cecanoato de cobalto, magnesio u otros metales. El tixotrópico puede comprender dióxido de silicio.

[0013] A lo largo de la presente memoria descriptiva, los términos "secado" y "curado" se utilizan indistintamente para referirse a la transformación de una composición líquida curable de un estado líquido a un estado sólido con una superficie dura y sólida.

Sumario de la invención

[0014] La sílice sintética se utiliza en ocasiones como agente mateante para pinturas alquídicas. Se ha descubierto ahora que cuando se sustituyen agentes secantes a base de cobalto, como jabones de cobalto, por agentes secantes a base de complejos de quelato de metal de transición que comprenden un ligando, parece haber una interacción entre los agentes secantes de sustitución y las sílices sintéticas usadas habitualmente como agente mateante, que puede derivar en un bloqueo de la efectividad de los agentes secantes, resultando en períodos de secado más largos que los que se conseguirían en ausencia de sílice sintética. Es decir, a pesar de que los agentes secantes sustitutivos de cobalto basados en complejos de quelato de metal de transición que comprenden un ligando han resultado ser útiles para los revestimientos brillantes, los largos periodos de secado que resultan de revestimientos mate suponen un problema. Normalmente, las sílices sintéticas utilizadas de manera convencional como agentes mateantes poseen una gran área superficial y un elevado volumen de poro.

[0015] Por consiguiente, existe una necesidad de obtener agentes mateantes, adecuados para su uso en pinturas alquídicas, resinas termoestables u otras composiciones líquidas curadas mediante reticulación oxidativa, usando agentes secantes a base de manganeso o hierro, donde el agente mateante no da lugar a una pérdida inaceptable de la actividad del agente secante, y por lo tanto la incorporación del agente mateante no da lugar a un incremento inaceptable o excesivo en el tiempo de curado de la pintura alquídica, aunque a pesar de ello proporciona un efecto mate aceptable para eliminar el acabado brillante de la composición curada.

[0016] Un primer aspecto de la invención proporciona una composición líquida curable que comprende:

- a) un ligante curable por reticulación oxidativa,
- b) un compuesto secante adaptado para catalizar reticulación oxidativa del ligante, y
- c) un agente mateante,

caracterizada por que el compuesto secante es un complejo de quelato de metal de transición que comprende un ligando, y el agente mateante es:

- una sílice precipitada con un área superficial de 250 m²/g o menos, preferentemente 200 m²/g o menos, medida según el método BET,
- un silicato de metal precipitado, o

una mezcla de los mismos.

[0017] Un segundo aspecto de la invención proporciona el uso de:

5 una sílice precipitada con un área superficial de 250 m²/g o menos, preferentemente 200 m²/g o menos, medida según el método BET, un silicato de metal precipitado, o una mezcla de los mismos,

como agente mateante para una composición líquida curable, comprendiendo dicha composición líquida curable:

10 un ligante curable por reticulación oxidativa, y un complejo de quelato de metal de transición que comprende un ligando como compuesto secante adaptado para catalizar reticulación oxidativa del ligante.

Descripción detallada de la invención

15 **[0018]** A lo largo de la presente memoria, el término “comprendiendo” o “comprende” significa que incluye el/los componente/s especificado/s pero no excluyendo la presencia de otros. El término “consistiendo esencialmente en” o “consiste esencialmente en” significa que incluye los componentes especificados pero excluyendo otros componentes, excepto materiales presentes en forma de impurezas, materiales inevitablemente presentes como resultado de procesos utilizados para proporcionar los componentes, y componentes añadidos para un fin
20 distinto a conseguir el efecto técnico de la invención. Normalmente, una composición que consiste esencialmente en un conjunto de componentes puede comprender menos de 10 % en peso, normalmente menos de 5 % en peso, más normalmente menos de 1 % en peso de componentes no especificados.

[0019] Cuando proceda, el uso del término “comprende” o “comprendiendo” puede también emplearse para incluir el significado de “consiste esencialmente en” o “consistiendo esencialmente en”, y puede emplearse
25 también para incluir el significado de “consiste en” o “consistiendo en”.

[0020] Las referencias a disolventes o líquidos acuosos o a base de agua quieren decir que el disolvente o el líquido comprende de 65 % a 100 % en peso de agua.

[0021] Las características opcionales y/o preferidas dispuestas a continuación pueden utilizarse individualmente o bien en combinación entre ellas, cuando proceda, y de manera particular en las combinaciones dispuestas en
30 las reivindicaciones adjuntas. Las características opcionales y/o preferidas para cada aspecto de la invención dispuestas en adelante han de considerarse como aplicables a cualquier aspecto de la invención, a no ser que resulte inapropiado de forma evidente.

[0022] El primer aspecto de la invención proporciona una composición líquida curable que comprende un ligante curable por reticulación oxidativa. El ligante comprende preferentemente un grupo de ácidos grasos conjugados poliinsaturados.
35

[0023] El ligante puede ser simplemente un ácido o aceite insaturado, o preferentemente una resina reticulable, comprendiendo grupos insaturados, como poliéster insaturado, éster de vinilo o resina acrílica. Preferentemente, el ligante es, o comprende, una resina alquídica.

[0024] Las composiciones de la invención normalmente comprenderán de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso de ligante, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 % en peso de ligante.
40

[0025] Las resinas alquídicas pueden obtenerse mediante una reacción de policondensación de uno o más alcoholes polihídricos, uno o más ácidos policarboxílicos o sus correspondientes anhídridos, y ácidos grasos o aceites insaturados de cadena larga.

[0026] El glicerol es un poliol ampliamente disponible que se puede utilizar de forma apropiada en la preparación de resinas alquídicas. Otros ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen: pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiletano, ditrimetilolpropano, 1,6-hexanediol y similares. Los ácidos policarboxílicos, o sus correspondientes anhídridos, que se pueden utilizar en la preparación de resinas alquídicas incluyen: ácido ftálico y sus isómeros, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido tetrahidroftálico. Los ácidos grasos secantes o semisecantes apropiados, o mezclas de los mismos, que se pueden emplear para la preparación de resinas alquídicas incluyen ácidos carboxílicos C₁₂-C₂₄ conjugados o no conjugados insaturados con etileno, como ácido oleico, ricinoleico, linoleico, linoléico, licánico y oleosteárico, o mezclas de los mismos. Normalmente, los ácidos pueden emplearse en forma de mezclas de ácidos grasos
45
50

provenientes de aceites naturales y sintéticos. Los términos “ácidos grasos secantes” y “semisecantes” se utilizan en la presente para describir ácidos grasos derivados de aceites secantes o semisecantes (es decir, aceites de temple, como aceites de linaza). La clasificación de estos aceites se basa en el índice de yodo del aceite; en un aceite secante, el índice de yodo es de forma adecuada mayor que 140. En un aceite denominado como semisecante, el índice de yodo se encuentra entre 125 y 140, y en un aceite no secante el índice de yodo es menor que 125. Los ácidos grasos pueden provenir de la hidrólisis de un aceite y la posterior eliminación del glicerol.

[0027] Las resinas alquídicas están normalmente reticuladas oxidativamente mediante la reacción con el aire ambiente cuando se utilizan en pinturas alquídicas. Estas pinturas (incluyendo barnices, etc. según lo dispuesto en el presente documento) se aplican normalmente en capas finas mediante las cuales se puede dispersar de forma rápida el oxígeno presente en el aire para proporcionar curado oxidativo.

[0028] Cuando se desean estructuras más gruesas formadas a partir de composiciones líquidas curables de la invención, la composición líquida curable puede curarse mediante el uso de un iniciador de tipo peróxido. La composición líquida curable también puede comprender un monómero de vinilo insaturado, como estireno, para facilitar el curado de la composición líquida curable. Cuando se utiliza un compuesto de peróxido para la reticulación oxidativa, en lugar de oxígeno del aire ambiente, el iniciador de peróxido puede ser cualquier peróxido que el experto sepa que es apropiado para su uso en el curado de poliéster insaturado, éster de vinilo o resinas acrílicas. Estos peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos, y también puede emplearse peróxido de hidrógeno. Entre los ejemplos de peróxidos adecuados se incluyen peroxicarbonatos, peroxiésteres, dialquilperóxidos y similares. Los peróxidos adecuados pueden ser de estructura oligomérica o polimérica. El peroxiéster líquido, el hidroperóxido líquido o una mezcla líquida de hidroperóxidos puede resultar particularmente útil para integrarse en la composición líquida curable de la invención.

[0029] La composición líquida curable del primer aspecto de la invención también comprende un compuesto secante adaptado para catalizar reticulación oxidativa del ligante. El compuesto secante es un complejo de quelato de metal de transición que comprende un ligando. Al utilizar el término “metal de transición” en el presente documento se hace referencia a elementos dentro del bloque *d* de la Tabla periódica, que contiene los grupos de elementos 3 a 12, y por tanto incluye el zinc, el cadmio y el mercurio así como los lantánidos y actínidos. Preferentemente, el compuesto secante es un complejo de quelato de manganeso, hierro o una mezcla de los mismos. Dichos compuestos son altamente efectivos para la catálisis de curado oxidativo y presentan una toxicidad relativamente baja.

[0030] A pesar de que los compuestos secantes a base de cobalto que tienen como base jabones de cobalto se utilizan ampliamente en el estado de la técnica, estos compuestos se han vuelto indeseables debido a los peligros que suponen para la salud y el medio ambiente. Asimismo, los compuestos de cobalto pueden introducir una coloración no deseada en el producto curado derivado de la composición líquida curable. Por consiguiente, las composiciones líquidas del primer aspecto de la invención se encuentran preferentemente libres de compuestos de cobalto, incluyendo compuestos secantes a base de cobalto. El compuesto secante utilizado en la invención es un compuesto de metal de transición, y el metal de transición puede comprender cobalto como impureza. Cualquier cobalto de este tipo supone preferentemente menos de 5 % en peso, más preferentemente menos de 1 % en peso, e incluso más preferentemente menos de 0,1 % en peso del contenido de metal total del compuesto secante.

[0031] Habitualmente, los compuestos secantes que se usan en la invención son eficaces para la catálisis de curado en un amplio rango de composiciones. Por consiguiente, los compuestos secantes pueden estar presentes en las composiciones de la invención en una proporción de 0,0005 a 0,1 % en peso de la composición líquida curable, como de 0,001 a 0,05 % en peso, por ejemplo de 0,002 a 0,01 % en peso. Habitualmente, el peso (partes por millón en peso de la composición) de un metal de transición quelatado proporcionado por el compuesto secante en las composiciones de la invención será de 0,45 a 90 ppm, como de 0,9 a 45 ppm, por ejemplo de 1,8 a 9 ppm.

[0032] La composición líquida curable del primer aspecto de la invención comprende además un agente mateante. El agente mateante es una sílice precipitada, un silicato de metal precipitado o una mezcla de los mismos. Puede utilizarse una mezcla de sílice(s) y silicato(s) como agente mateante. Preferentemente, la sílice precipitada y/o el silicato de metal precipitado son de naturaleza amorfa. El uso de materiales amorfos proporciona material de la poca área superficial requerida junto con un volumen de poro suficientemente elevado para que se pueda obtener un buen efecto mate.

[0033] Cuando el agente mateante en la composición del primer aspecto de la invención es o incluye una sílice precipitada, la sílice precipitada tiene un área superficial de 250 m²/g o menos, preferentemente de 200 m²/g o menos, más preferentemente 150 m²/g o menos, incluso más preferentemente 100 m²/g o menos y lo más preferentemente 70 m²/g o menos medida según el método BET. La presencia de sílice precipitada con áreas

superficiales mayores en la composición líquida curable puede tener un efecto perjudicial en el índice de curado de la composición. Preferentemente, la sílice precipitada utilizada como agente mateante en la invención tiene un área superficial de 10 m²/g o más, como 20 m²/g o más, medida según el método BET. Con áreas superficiales menores, el agente mateante, en forma de sílice precipitada, puede mostrar una efectividad reducida como agente mateante y resultar por tanto ineficaz en la reducción del brillo de la superficie de la composición secada/curada.

[0034] El área superficial y el volumen de poro de la sílice precipitada, o del silicato de metal precipitado, pueden medirse empleando métodos habituales de adsorción de nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller (BET) mediante un método de múltiples puntos con un aparato ASAP 2420 suministrado por Micromeritics de EE UU. El método es acorde con el artículo de S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938). Las muestras se desgasifican en vacío a 270 °C durante 1 hora antes de la medición. El tubo de muestreo (que contiene la muestra desgasificada) se traspasa a la estación de análisis, sumergido en nitrógeno líquido y una isoterma de nitrógeno determinada. Se calcula un área superficial medida según el método BET extrayendo puntos de datos en el rango P/Po desde 0,08 hasta 0,20. Se registra una medición de volumen de poro en P/Po de 0,98 en el tramo de adsorción.

[0035] En la publicación de patente internacional WO-A-97/02211 se describe un proceso habitual de preparación de una sílice precipitada amorfa de baja área superficial, como menor de 250 m²/g. El proceso comprende la adición de una solución de 17,0 a 21,5 % en peso de una solución de silicato (SiO₂:Na₂O) con una proporción molar de 2,1:1 a 2,5:1 en agua en un recipiente de mezclado dispuesto para la agitación del contenido (por ejemplo, removiéndolo). Posteriormente, se añade además una solución de 17,0 a 21,5 % en peso de una solución de silicato con una proporción molar de 2,1 a 2,5, y simultáneamente se añade una solución de ácido sulfúrico de 15 a 20 % en peso, durante un período superior a 40 minutos, preferentemente inferior a 80 minutos, y a unos caudales tales como para mantener el pH en un intervalo de 8,0 a 9,0, resultando en que la solución/suspensión agitada o removida se mezcla y el sólido precipitado se mantiene suspendido en la suspensión. La suspensión resultante se envejece durante un período de 0 a 30 minutos, preferentemente de 8 a 12 minutos, a una temperatura de 90 °C a 100 °C. Se añade por segunda vez una solución de ácido sulfúrico de 15 a 20 % en peso con el objetivo de disminuir el pH de 3 a 5. La suspensión resultante se envejece posteriormente durante un período de 0 a 20 minutos, preferentemente de 8 a 12 minutos, a una temperatura de entre 90 y 100 °C. El pH se ajusta finalmente a un pH de 3,5 a 5, y la suspensión se filtra, se lava y se seca.

[0036] Éste es sólo un ejemplo de un proceso apropiado, para el que se incluyen más detalles en el documento WO-A-97/02211. Se pueden emplear otros procesos adecuados, y el proceso descrito anteriormente puede modificarse si es necesario, por ejemplo mediante el uso de diferentes proporciones molares en la solución de silicato, como hasta 3,5:1.

[0037] La sílice precipitada amorfa lavada y secada puede entonces triturarse y clasificarse hasta proporcionar el rango de tamaño de partículas deseado, empleando técnicas habituales como molinos de martillos, molinos de chorro, molinos de energía de fluido o similares, opcionalmente con clasificación, como clasificación de aire.

[0038] Las sílices precipitadas amorfas, como las que pueden utilizarse para preparar agentes mateantes para su uso en el primer aspecto de la invención, por ejemplo como base para la pulverización y clasificación para preparar agentes mateantes o para su uso en la invención, las comercializan proveedores como PQ Corporation. Un material adecuado habitual es Sorbosil®AC39, que se comercializa como abrasivo para su uso en dentífricos.

[0039] Si el agente mateante de la invención es un silicato de metal precipitado, el metal es un metal (uno o más metales) del grupo 2 al grupo 13 de la tabla periódica, aunque el silicato de metal precipitado también puede comprender un metal alcalino (metal del grupo 1) como producto secundario de la precipitación.

[0040] Si el metal es uno o más metales del grupo 2, el metal del silicato de metal se selecciona preferentemente de entre calcio, magnesio o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el metal del silicato de metal del grupo 2 es magnesio. Si el metal pertenece al grupo 12, el silicato de metal es preferentemente zinc. Si el metal es del grupo 13, el silicato de metal es preferentemente aluminio.

[0041] A continuación se describe un proceso habitual de preparación del silicato de metal amorfo, adecuado para su uso como agente mateante en la invención:-

[0042] En un recipiente de reacción con agitación, por ejemplo removiendo, se mezcla una cantidad de solución acuosa de un silicato de metal alcalino, que normalmente tiene una proporción molar de SiO₂:M₂O, donde M es un metal alcalino (normalmente Na o K o una mezcla de ambos), en el rango de 2,0:1 a 3,5:1; una cantidad de solución acuosa de sal metálica (como cloruro, sulfato o nitrato), y opcionalmente una cantidad de ácido mineral (como ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico, si se requiere una reducción de pH) para formar una mezcla de reacción acuosa. Por ejemplo, con calcio o magnesio como metal no se necesita ácido, mientras que con aluminio como metal se puede añadir ácido para acelerar la precipitación. Normalmente, la solución de silicato de

metal alcalino, una solución de ácido mineral y una solución de sal metálica se suministran a la vez, en las proporciones molares requeridas, en un recipiente de mezclado en una proporción que asegura que el pH de la mezcla de reacción se mantiene esencialmente constante en un valor situado en el rango aproximado de 8 a 12, con la suficiente agitación como para mantener los sólidos precipitados suspendidos en la suspensión resultante.

5 La temperatura de la mezcla de reacción durante la introducción del silicato, del ácido mineral y de la sal metálica se mantiene a aproximadamente de 30 a 90 °C (por ejemplo, en el caso del calcio, de 50 a 90°C). Normalmente, el período durante el cual se combinan estos componentes para formar una mezcla de reacción es de aproximadamente de 15 a 25 minutos.

10 **[0043]** A continuación, el sólido precipitado (silicato de metal) se separa del componente líquido de la mezcla de reacción resultante, por ejemplo mediante filtración, y el sólido se lava y se seca. El proceso de reacción puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o como un proceso continuo, donde la mezcla de reacción se elimina del recipiente de reacción en una proporción igual a la suma de los niveles de adición de las soluciones de entrada. Normalmente, la concentración de sílice para la mezcla de reacción en este proceso continuo o discontinuo es aproximadamente de 3 a 10 % en peso de la mezcla de reacción.

15 **[0044]** El sólido de silicato de metal precipitado amorfo seco y lavado puede entonces triturarse y clasificarse para proporcionar el rango de tamaño deseado para las partículas, empleando técnicas convencionales como molinos de martillos, molinos de chorro, molinos de energía de fluido o similares, habiendo llevado a cabo opcionalmente una clasificación, como clasificación de aire.

20 **[0045]** Los silicatos de metal precipitado, apropiados como base para la trituración y clasificación para preparar agentes mateantes para su uso en la invención, los comercializan proveedores como PQ Corporation para su utilización como recurso en el flujo de polvo o como portadores de líquido inerte. Estos se venden, por ejemplo, con el nombre comercial Alusil® en el caso del silicato de aluminio precipitado amorfo y Microcal® en el caso del silicato de calcio precipitado amorfo.

25 **[0046]** Resultará evidente que el silicato de metal precipitado utilizado en la invención no tiene por qué ser un precipitado de metal estequiométrico. La precipitación puede considerarse una reacción entre ácido silícico y una sal metálica para obtener un silicato de metal precipitado y ácido. No obstante, la coprecipitación del ácido silícico como sílice con el silicato de metal (por ejemplo, estrechamente mezclados en la estructura del coprecipitado) es también una opción, por ejemplo mediante la combinación de ácido y sal metálica como reactivos para reaccionar con la solución de silicato de metal alcalino con el fin de obtener un coprecipitado. Para mayor claridad, se entiende que el término "silicato de metal precipitado" quiere decir que el precipitado tiene un valor de proporción molar M_xO/SiO_2 de 0,05 o más, donde M representa uno o más metales de los grupos 2 a 13 de la tabla periódica y donde M_xO representa la fórmula estequiométrica del/de los óxido/s de metal en el silicato precipitado, con x igual a $2/v$, donde v es la valencia del metal M.

30

35 **[0047]** El término "sílice precipitada" significa que el precipitado tiene un valor de proporción molar M_xO/SiO_2 menor de 0,05, donde M representa uno o más metales de los grupos 2 a 13 de la tabla periódica.

40 **[0048]** Cuando el agente mateante en la composición del primer aspecto de la invención es, o incluye, un silicato de metal precipitado, no existen restricciones concretas en el área superficial del silicato de metal precipitado para que sea efectivo. No obstante, el silicato de metal precipitado tiene preferentemente un área superficial de 450 m²/g o menos, más preferentemente 400 m²/g o menos, y más preferentemente 250 m²/g o menos, medida según el método BET. En formas de realización particularmente preferidas, el silicato de metal precipitado tiene un área superficial de 200 m²/g o menos, preferentemente 100 m²/g o menos, y lo más preferentemente 70 m²/g o menos, medida según el método BET. Preferentemente, el silicato de metal precipitado empleado como agente mateante en la invención tiene un área superficial de 10 m²/g o más, como 20 m²/g o más, medida según el método BET. En áreas superficiales menores, el agente mateante, en forma de silicato de metal precipitado, puede mostrar una efectividad reducida como agente mateante, y resultar por tanto poco eficaz en la reducción de brillo de la superficie de la composición secada/curada.

45

50 **[0049]** Los agentes mateantes adecuados para su uso en la invención también pueden estar caracterizados por el índice de absorción de aceite empleando aceite de linaza. Los agentes mateantes adecuados mostrarán un índice de absorción de aceite de 80 a 400 g/100 g. El índice de absorción de aceite se determina mediante el método de frotado con espátula (*rub-out*) de la ASTM (American Society of Test Material Standards D 281). El aceite de linaza utilizado para este análisis es aceite de linaza crudo (con una densidad aproximada de 0,93 g/cm³, grado de uso general) de Fisher Scientific (Reino Unido).

55 **[0050]** El análisis se basa en el principio de mezclado de aceite de linaza con un sólido particulado mediante el frotado con espátula en una superficie lisa hasta que se forma una pasta dura similar a la masilla, que no se romperá ni se separará al cortarla con la espátula. El volumen de aceite utilizado se incorpora entonces en la siguiente ecuación:

Índice de absorción de aceite = (gramos de absorción de aceite x 100) / (peso de sílice en gramos)

[0051] El índice de absorción de aceite se expresa en g/100 g. Para proporcionar un buen rendimiento mateante, el índice de absorción de aceite para el agente mateante puede ser de 100 g/100 g o más.

5 **[0052]** El brillo se mide a 60 °C en pinturas o barnices secos recubiertos de tarjetas Leneta™ mediante el empleo de un medidor de brillo Multigloss BYK.

10 **[0053]** Para proporcionar un comportamiento mateante sin provocar que la superficie mate sea excesivamente rugosa, el tamaño de partículas del agente mateante es preferentemente tal que la mediana D_{50} del diámetro del tamaño de las partículas (50 % en peso de partículas con un diámetro inferior a D_{50}) del agente mateante es de 3 a 15 μm , medido mediante dispersión de luz. De forma adecuada, el valor D_{90} del agente mateante (90 % en peso de partículas con un diámetro inferior a D_{90}) no supera los 30 μm .

15 **[0054]** El diámetro de partículas de las partículas de silicato de metal precipitado se determina de forma apropiada mediante difracción de láser utilizando un modelo Malvern Mastersizer 200, *software* v. 5.60 para Malvern Mastersizer 2000 y una unidad de dispersión Hydro G. Este instrumento, fabricado por Malvern Instruments, empresa situada en Malvern, Worcestershire (Reino Unido), se basa en la teoría de Mie para calcular la distribución de tamaño de partículas. El componente de difusión asumido del índice de refracción de la sílice utilizado es de 1,46, y el componente de absorción asumido es de 1,0. Al agua se le asigna un índice de refracción de 1,33.

20 **[0055]** La muestra se dispersa con ultrasonidos en agua durante 2,5 minutos antes de realizar la medida con un ajuste de energía del 50 % para formar una suspensión acuosa con un oscurecimiento del 15 al 25 %. La velocidad de bomba se establece en 50 % (1250 +/- 20 rpm) y la velocidad de agitador se establece también en 50 % (500 +/- rpm). La luz láser He/Ne de baja potencia 2-5 mW (longitud de onda 632,6 nm) pasa a través de una celda de flujo que contiene las partículas dispersas en agua desionizada. Se utiliza también una fuente de luz azul (longitud de onda 486 nm) para aumentar la sensibilidad del instrumento ante partículas finas. La intensidad de luz difusa se mide en función del ángulo, y estos datos se emplean en el cálculo de una distribución aparente de tamaño de partículas, donde el modelo de Mie ajustado a los datos en bruto presenta un residual inferior a 1 %. El porcentaje de volumen y por tanto de peso de material por encima o por debajo de cualquier tamaño especificado se puede obtener fácilmente a partir de los datos generados por el instrumento, asumiendo una densidad constante de las partículas. A lo largo de la presente memoria, se utilizan medidas de tamaño de partículas basadas en el peso, asumiendo una densidad constante, aunque de manera alternativa éstas pueden expresarse como medidas de tamaño de partículas basadas en el volumen, sin ningún tipo de suposición de densidad.

35 **[0056]** De forma adecuada, el silicato de metal precipitado amorfo o la sílice precipitada amorfa, como agente mateante, puede estar presente en la composición líquida curable en un porcentaje de 2 % a 15 % en peso de la composición, preferentemente de 3 % a 10 % en peso para proporcionar un rendimiento mateante adecuado sin que se prolongue significativamente el tiempo de curado.

40 **[0057]** Normalmente, el agente mateante de la invención puede mostrar un volumen de poro de 2,0 cm^3/g o menos, como 1,5 cm^3/g o menos, o incluso 1,3 cm^3/g o menos. La medición del volumen de poro se lleva a cabo según se ha indicado anteriormente. El volumen de poro de los agentes mateantes utilizados en la invención es preferentemente tan elevado como sea posible, como 0,1 cm^3/g o más. Unos valores de volumen de poro inferiores pueden resultar en una reducción del rendimiento mateante.

45 **[0058]** Preferentemente, el agente mateante tiene un área superficial de 70 m^2/g o menos. Se ha descubierto que los agentes mateantes que presentan estas características son particularmente efectivos para su uso en composiciones de barniz mateantes con alto contenido de resina alquídica, a saber de 50 % en peso o más, cuando el compuesto secante utilizado es un complejo de quelato de metal de transición que comprende un ligando, particularmente un complejo de quelato de hierro o manganeso de este tipo.

50 **[0059]** Preferentemente, el agente mateante es un silicato de metal precipitado, como un silicato de metal precipitado amorfo, donde el metal M es uno o más metales de los grupos 2 a 13 de la tabla periódica, y donde la proporción molar $\text{M}_x\text{O}/\text{SiO}_2$ es de 0,05 o más. Más preferentemente, el metal M del silicato de metal se selecciona de entre aluminio, calcio, magnesio, zinc o una mezcla de los mismos. Aún más preferentemente, el metal M del silicato de metal se selecciona de entre aluminio, calcio, magnesio y mezclas de los mismos, lo más preferentemente de entre aluminio o magnesio. Se ha descubierto que los silicatos de metal, especialmente los silicatos de metal preferidos, proporcionan agentes mateantes con la pequeña área superficial que se necesita y con el volumen de poro adecuado, y ofrece además un buen comportamiento mateante junto con una prolongación mínima del tiempo de curado de las composiciones si se compara con los tiempos de curado de composiciones similares con ausencia del agente mateante. De manera apropiada, el silicato de metal precipitado puede ser tal que la proporción molar $\text{M}_x\text{O}:\text{SiO}_2$ sea de aproximadamente 0,05 a 0,6, donde M_xO

representa la fórmula estequiométrica del/de los óxido/s de metal en el silicato precipitado, con x igual a $2/v$, donde v es la valencia del metal. En una disposición particularmente preferida, cuando el metal M es calcio o magnesio, la proporción molar $M_xO:SiO_2$ puede ser de entre 0,05 y 0,6, como de 0,1 a 0,4, por ejemplo de 0,2 a 0,3, donde $x=1$ y $v=2$ cuando $M=Ca$ o $M=Mg$. En otra disposición particularmente preferida, cuando el metal M es aluminio, la proporción molar $Al_2O_3:SiO_2$ puede estar comprendida entre 0,017 y 0,2, equivalente a una proporción molar $M_xO:SiO_2$ de entre 0,05 y 0,6, como entre 0,07 y 0,5, por ejemplo entre 0,09 y 0,4, cuando $M=Al$, y $x=2/3$.

[0060] Debido al efecto perjudicial que puede suponer la presencia de una sílice precipitada amorfa o de gel de sílice amorfa con área superficial elevada en el índice de curado de las composiciones de la invención, es preferible que la composición líquida curable de la invención comprenda 0,1 % en peso o menos (es decir, de 0 a 0,1 % en peso) de sílice amorfa con un área superficial mayor de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET. Más preferentemente, la composición de la invención se encuentra libre de sílice amorfa con un área superficial mayor de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET. Cuando el agente mateante es un silicato de metal precipitado, preferentemente amorfo, las composiciones de la invención pueden comprender 0,1 % en peso o menos de cualquier sílice amorfa o pueden estar preferentemente libres de cualquier sílice amorfa.

[0061] En otra disposición preferida, el agente mateante puede tener un área superficial de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, y la composición líquida curable puede estar libre, o comprender 0,1 % en peso o menos, de sílice amorfa con un área superficial mayor de $70 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET. Esta disposición resulta especialmente útil cuando el agente mateante es un silicato de metal precipitado amorfo.

[0062] Como es habitual en la práctica de la formulación de pintura, el agente mateante de sílice o de silicato puede estar recubierto de cera para mejorar la compatibilidad del agente mateante con el resto de componentes de la formulación de pintura. Cuando se utilizan agentes mateantes recubiertos de cera, el contenido de cera es normalmente de al menos 1 % en peso y puede llegar hasta 25 % en peso en base al peso total del agente mateante, preferentemente el contenido de cera es hasta aproximadamente 20 % en peso, más preferentemente hasta aproximadamente 15 % en peso, y lo más preferentemente hasta alrededor de 10 % en peso de cera. Ceras apropiadas para el revestimiento de los agentes mateantes incluyen cera de polietileno, cera microcristalina (producida a partir de petrolato) o similares.

[0063] La sílice puede ser tratada con una cera empleando cualquier método que proporcione un producto en el que la sílice esté recubierta con la cera de manera razonablemente uniforme. Un método preferido comprende pasar simultáneamente la sílice y la cera a través de un aparato de reducción de tamaño, como un micronizador o un molino de chorro. En un método preferido, la cera y la sílice se mezclan completamente en proporciones apropiadas en un mezclador convencional antes de pasar al micronizador o al molino. De forma alternativa, la cera y la sílice pueden colocarse en el micronizador o en el molino de forma separada y en proporciones apropiadas. Se establecen las condiciones de funcionamiento del molino para asegurar que la mezcla de sílice y cera alcanza una temperatura por encima del punto de fusión de la cera al pasar por el micronizador o el molino. Asimismo, el tamaño de la sílice se reduce durante el proceso de micronización o molienda con el fin de que la sílice tratada tenga un tamaño de partículas apropiado para su uso como agente mateante, normalmente dentro de los límites anteriormente señalados.

[0064] El compuesto secante para su uso en las composiciones de la invención es un complejo de quelato de metal de transición que comprende un ligando. Se ha descubierto que estos compuestos son particularmente efectivos como compuestos secantes alternativos a los compuestos secantes de cobalto a base de jabón que se utilizan normalmente en las industrias de la pintura y la resina.

[0065] El ligando puede seleccionarse de entre un ligando bidentado, tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, o una mezcla de los mismos. En concreto, el ligando puede ser un ligando dador de nitrógeno. Los ligandos concretos adecuados incluyen ligandos seleccionados de entre un ligando de bispidón, un ligando N4Py, un ligando TACN, un ligando trispiceno, un ligando cicleno o un ligando de puente cruzado.

[0066] Preferentemente, el compuesto secante es un compuesto secante a base de hierro o manganeso. El ión de hierro puede seleccionarse de entre Fe(II) y Fe(III), y el ión de manganeso puede seleccionarse de entre Mn(II), Mn(III) y Mn(IV).

[0067] El ligando puede estar presente en una o varias de las formas $[MnLCI_2]$; $[FeLCI_2]$; $[FeLCI]Cl$; $[FeL(H_2O)](PF_6)_2$; $[FeL]Cl_2$; $[FeLCI]PF_6$ y $[FeL(H_2O)](BF_4)_2$, donde L representa el ligando.

[0068] En el documento WO 2008/003652 se presentan ejemplos concretos de compuestos secantes adecuados e incluyen:

Dimetil 2, 4-di- (2-piridil) -3-metil-7- (piridin-2-ilmetil) - 3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonano-9-one-1,5-dicarboxilato (N2py3o-CI) y el complejo de hierro (II) del mismo [Fe(N2py3o- CI)Cl]Cl preparado según se describe en el documento WO-A-02/48301.

5 **[0069]** Dimetil 2, 4-di- (2-piridil) -3-octil-7- (piridin-2-ilmetil) - 3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonano-9-one-1,5-dicarboxilato (N2py3o-C8) y dimetil 2, 4-di-(2-piridil) -3-octadecil-7- (piridin-2-ilmetil) -3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonano-9-one- 1,5-dicarboxilato (N2py3o-C18) y los complejos de hierro correspondientes, [Fe(N2py3o-C8)Cl]Cl y [Fe(N2py3o-C18)Cl]Cl, preparados según se describe en el documento WO 2005/042532.

10 **[0070]** N,N-bis (piridin-2-il-metil)-bis (piridin-2-il) metilamina, denominado N4Py, y el correspondiente complejo de hierro (II), [Fe(N4py)Cl]Cl, preparado según se describe en el documento EP0765381.

[0071] N,N-bis (piridin-2-il-metil-I, 1-bis (piridin-2-il) - 1- aminoetano, denominado MeN4Py, y el correspondiente complejo de hierro (II), [Fe(MeN4py)Cl]Cl, preparado según se describe en el documento EP0909809.

15

[0072] 4, 11-dimetil-1, 4, 8, 11-tetraazabiciclo [6.6.2] hexadecano, denominado Bciclám, y el correspondiente complejo de manganeso (II), [Mn(Bciclám)Cl₂], preparado según se describe en el documento WO98/39098 y en *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2512 (2000).

20 **[0073]** N-metil-trispiceno (Metrispiceno), N-octil-trispiceno (C8-trispiceno), N-octadecil-trispiceno (C18-trispiceno) sintetizados de acuerdo con procedimientos descritos en publicaciones (Bernal, J.; *et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 3667) y con el documento GB2386615. Los complejos de hierro (II) correspondientes [Fe(Metrispiceno)Cl]Cl, [Fe(C8-trispiceno) Cl]Cl, y [Fe(C18-trispiceno)Cl]Cl pueden prepararse de forma similar al procedimiento descrito en el documento EP-A-0909809 para el MeN4py análogo.

25

[0074] 1, 4-bis (quinolin-2-ilmetil) -7-etil-1, 4, 7-triazaciclononano (Quin₂TACN) y el correspondiente compuesto [Fe(Quin₂TACN)Cl]ClO₄ preparado según se da a conocer en el documento EP-A-1259522. Se puede preparar Mn₂ ([mu]-O)₃(1,4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclononano)₂PF₆)₂ según lo publicado en *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 353 (1996).

30

[0075] Un compuesto secante apropiado y comercialmente disponible para su uso en la invención es Borchí@ Oxy-coat 1101, que se proporciona en forma de complejo de quelato de hierro comprendiendo un ligando. El compuesto secante se proporciona como una solución de 1 % de agua con un contenido total de Fe de 0,09 %, expresado como porcentaje de peso de metal presente en la solución.

35

[0076] Un compuesto secante alternativo comercialmente disponible y adecuado para su uso en la invención es Nuodex DryCoat (Rockwood), el cual se proporciona en forma de complejo de quelato de manganeso comprendiendo un ligando. El compuesto secante se proporciona como una solución de 8 % de queroseno con un contenido total de Mn de 1 %, expresado como porcentaje de peso de metal presente en la solución.

40

[0077] Otros compuestos secantes comercialmente disponibles adecuados para su uso en la invención son WorleeAdd 2500 (Worlee), Borchers Dry 0133, Borchers Dry 0246 y Borchers Dry 0410 (OMG Borchers), que se proporcionan como complejos de quelato de manganeso comprendiendo ligandos; Mordry 410/20 (Delta); Nouryact (Akzo Nobel) y Drycat 408 (Dura Chemicals).

45

[0078] La composición líquida curable de la invención puede ser, por ejemplo, una pintura a base de agua como una pintura de emulsión o una pintura de dispersión, donde el agua o una solución acuosa forma la fase continua, una pintura a base de disolvente (con un disolvente no acuoso como fase continua), un barniz, un colorante para madera, o una tinta.

50

[0079] Normalmente, también habrá otros ingredientes presentes en las composiciones líquidas curables de la invención. Los disolventes orgánicos adecuados para su uso con las composiciones de la invención incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, éteres de alcohol, ésteres de alcohol y N-metilpirrolidona. No obstante, las composiciones de la invención también pueden estar presentes en forma de una emulsión, con un disolvente acuoso (por disolvente acuoso se entiende un disolvente que contiene al menos 65 % en peso de agua) portando la resina alquídica (que puede estar disuelta en un disolvente orgánico) en forma de una emulsión. Normalmente, el disolvente puede estar presente en un 10 % o más en peso de las composiciones de la invención. Se pueden emplear emulsionantes adecuados para proporcionar una emulsión estable y se conocen bien en la técnica.

60

5 [0080] La composición de la invención puede contener uno o más ingredientes adicionales seleccionados de entre colorantes, pigmentos, pigmentos anticorrosivos, extendedores, tintes, plastificantes, agentes de control de superficie, denominados agentes de secado completo, agentes antipiel, agentes antiespumantes, agentes de control de reología, absorbentes de luz ultravioleta o similares. Los agentes de secado completo son compuestos destinados a modificar el comportamiento de secado, como compuestos catalíticos a base de calcio o circonio. Los ingredientes adicionales expuestos en este párrafo estarán presentes normalmente en niveles de hasta 5 % en peso de las composiciones de la invención, excepto los pigmentos y extendedores, que pueden estar presentes en niveles superiores, como hasta 20 % en peso, o incluso un porcentaje superior. Los pigmentos sirven para proporcionar color y opacidad, pero también pueden absorber UV así como contribuir a la solidez estructural de la composición curada. Los extendedores son componentes minerales que también pueden incluirse con el fin de reemplazar parte de cualquier TiO_2 presente como opacificante, para ahorrar costes, para mejorar las características de aplicación, para actuar como agentes deslustradores para reducir posteriormente el brillo, para inhibir la precipitación de pigmentos o para proporcionar una base mejorada para las posteriores capas de pintura. Entre los extendedores comunes se incluyen minerales como carbonato cálcico, talco, baritas, caolín, mica y similares.

20 [0081] La composición de la invención puede consistir, o consiste fundamentalmente, en disolvente, ligante, compuesto secante y agente mateante según se ha expuesto anteriormente, por ejemplo para composiciones de tipo barniz.

[0082] La mezcla de las composiciones de la invención puede llevarse a cabo utilizando técnicas de mezclado habituales, conocidas por el experto en la materia. El agente mateante puede añadirse durante la producción de la composición de la invención en cualquier momento apropiado.

25 [0083] El segundo aspecto de la invención proporciona el uso de una sílice precipitada con un área superficial de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, preferentemente $200 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, más preferentemente $150 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, incluso más preferentemente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, y lo más preferiblemente $70 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, medida según el método BET, un silicato de metal precipitado, o una mezcla de los mismos, como un agente mateante para una composición líquida curable comprendiendo un ligante curable por reticulación oxidativa y un complejo de quelato de metal de transición, comprendiendo un ligando, como compuesto secante adaptado para catalizar la reticulación oxidativa del ligante. Cuando el agente mateante en la composición del segundo aspecto de la invención es, o incluye, un silicato de metal precipitado, el silicato tiene preferentemente un área superficial de $450 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, más preferentemente $400 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, e incluso más preferentemente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, medida según el método BET. En formas de realización particularmente preferidas, el silicato de metal precipitado tiene un área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, preferentemente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos y lo más preferentemente $70 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, medida según el método BET.

40 [0084] Este uso del segundo aspecto de la invención se destina a producir una composición curada que tiene una superficie con un acabado mate, sin que el tiempo requerido para el curado de la composición líquida curable sea excesivamente más largo que el tiempo requerido para el curado de cualquier otra composición líquida curable idéntica sin la presencia del agente mateante.

45 [0085] Las características preferidas expuestas para el primer aspecto de la invención, en relación con el ligante, los compuestos secantes y el silicato de metal precipitado, son igualmente aplicables al uso del segundo aspecto de la invención. Por ejemplo, el agente mateante es preferentemente amorfo. Cuando el agente mateante del segundo aspecto de la invención es un silicato de metal precipitado, se selecciona preferentemente de entre silicato de aluminio, silicato de calcio o mezclas de los mismos, más preferentemente silicato de aluminio.

50 [0086] El segundo aspecto de la invención es especialmente aplicable cuando el ligante es, o comprende, una resina alquídica y la composición líquida curable es una pintura a base de agua como una pintura de emulsión o de dispersión, una pintura a base de disolvente, un barniz, un colorante para madera o una tinta.

55 [0087] El uso del segundo aspecto de la invención es especialmente beneficioso al proporcionar un curado rápido junto con un buen efecto mate, cuando el agente mateante tiene un área superficial de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, y donde la composición líquida curable está libre, o comprende, 0,1 % en peso o menos, de sílice amorfa que tiene un área superficial superior a $70 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET. Esta disposición concreta del segundo aspecto de la invención es especialmente apropiada para producir una composición curada que presenta una superficie con acabado mate, sin que el tiempo requerido para el curado de la composición líquida curable sea excesivamente más largo que el tiempo que se necesita para el curado de cualquier otra composición líquida curable idéntica sin la presencia del agente mateante. Este uso de acuerdo con la invención es especialmente beneficioso cuando el agente mateante es un silicato de metal precipitado amorfo según se ha expuesto anteriormente.

[0088] El uso del segundo aspecto de la invención es también especialmente efectivo para prevenir un incremento excesivo en los tiempos de curado cuando el compuesto secante es un complejo de quelato de hierro o de manganeso que comprende un ligando dador de nitrógeno de tipo bidentado, tridentado, tetradentado, pentadentado o hexadentado, o una mezcla de los mismos.

5

[0089] A continuación se ilustra la invención en lo relativo a los siguientes ejemplos no limitativos:

Ejemplos

10 **[0090]** En las Tablas que se disponen a continuación, P.A. significa "precipitado/a amorfo/a".

[0091] En la Tabla 1 se muestra el área superficial y el volumen de poro medidos según el método BET, y los índices de absorción del aceite de linaza medidos según se ha expuesto anteriormente para una serie de agentes mateantes de acuerdo con la invención, así como para agentes mateantes comparativos. En la Tabla 1, los silicatos de metal de acuerdo con la invención se identifican como 1i-7i (donde la denominación "i" se refiere a "invención" para facilitar la consulta), y la sílice conforme a la invención se identifica como 8i. Las sílices 9c-12c son ejemplos comparativos (la denominación "c" se refiere a "comparación").

15

Tabla 1 – Agentes mateantes

N.º de agente	Agente mateante	Tamaño de partículas (µm)	Contenido de cera (% en peso)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Abs. Aceite de Linaza (g/100g)	Proporción molar (M _x O:SiO ₂)
1i	Silicato de Al P.A. P	11,0		62	0,33	150	0,07
2i	Silicato de Al P.A. R	6,0		67	0,41	140	0,07
3i	Silicato de Al P.A. P W1	6,0	10	43	0,27	130	0,07
4i	Silicato de Al P.A. P W2	6,0	15	41	0,3	115	0,07
5i	Silicato de Ca P.A. Q	5,0		26	0,14	140	0,35
6i	Silicato de Mg P.A. S	20		62	0,1	60	0,24
7i	Silicato de Mg P.A. T	12		380	0,3	66	0,64
8i	Sílice P.A. A	10		43	0,25	120	-
9c	Sílice P.A. C	6,0		590	1,71	320	-
10c	Sílice P.A. D	6,0		290	1,2	220	-
11c	Gel de sílice X*	6,0		289	1,56	260	-
12c	Gel de sílice Y†	6,5	12	400	1,6	250	-

Disponible en PQ Corporation con el nombre comercial "Gasil 23F"®; †Disponible en PQ Corporation con el nombre comercial "GasilHP340M"®.

[0092] Los agentes mateantes silicato de Al P.A. R, silicato de Al P.A. P W1, silicato de Al P.A. P W2, silicato de Ca P.A. Q, sílice P.A. C, sílice P.A. D, gel de sílice X y gel de sílice Y (2i, 3i, 4i, 5i, 9c, 10c, 11c y 12c respectivamente) de la Tabla 1 se molieron hasta alcanzar su respectivo tamaño de partículas adecuado para su uso como agentes mateantes, empleando un clasificador/molino de energía fluida. El resto de agentes mateantes se utilizaron en su forma "según producción" y sus tamaños de partículas también se indican en la Tabla 1 anterior.

[0093] Los agentes mateantes silicato de Al P.A. P W1, silicato de Al P.A. P W2 y gel de sílice Y (3i, 4i y 12c respectivamente) se recubrieron con cera. El silicato de Al P.A. P W1 presentaba un contenido de cera de 10 % de cera de polietileno dura (en base al peso del silicato), el silicato de Al P.A. P W2 tenía un contenido de cera de 15 % de cera microcristalina y el gel de sílice Y presentaba un contenido de cera de 12 % de cera microcristalina.

Ejemplo 1

[0094] En una primera serie de experimentos, los agentes mateantes que se listan a continuación (extraídos de la anterior Tabla 1) se utilizaron para preparar barnices de acabado mate en la composición de barniz curado al aire que se indica en la Tabla 2

1i	Silicato de Al P.A. P;
5i	Silicato de Ca P.A. Q;
8i	Sílice P.A. A;
9c	Sílice P.A. C;
10c	Sílice P.A. D; y
11c	Gel de sílice X.

[0095] Los barnices se aplicaron empleando un aplicador manual con cables tipo barra K (*K hand coater*), o un aplicador de bloque con 100 µm de espesor de capa húmeda.

[0096] Todos los barnices secados proporcionaron un adecuado acabado mate, excepto en el caso de la composición que no incluía un agente mateante, que proporcionó un acabado brillante.

[0097] Para cada composición en la que se ha incluido un agente mateante, el nivel de incorporación era 5 % en peso de las composiciones.

Tabla 2 – Composición de barniz

Nombre comercial	Tipo de ingrediente	Peso añadido
Synolac 4060 WDA 90	resina alquídica	71,48
Shellsol D60	disolvente	24,88
¹ Borchi® Oxy-coat 1101 (solución de 1 % de activo)	secante	0,68
¹ Octasoligen™ Zr12	secante completo	1,18
¹ Octasoligen™ Ca10	secante completo	1,42
¹ Borchinox™ M2	agente antipiel	0,35
TOTAL		100

(el peso añadido se refiere al ingrediente comercial, incluido disolvente/portador)

[0098] La cantidad de Borchi® Oxy-coat 1101 corresponde a 3,7 ppm (partes por millón) de hierro quelatado en la composición.

[0099] Las Tablas 3 y 4 muestran los tiempos requeridos para alcanzar distintas etapas de secado en las composiciones. Los tiempos se midieron al tacto manualmente, utilizando las etapas de secado que se exponen a continuación:-

- Pegajoso/a = pegajoso al tacto. Al tocarlo se deja una marca considerable, en la mayoría de los casos la superficie queda permanentemente dañada/quebrada. Se experimenta una resistencia significativa al retirar el dedo.

- Lig. Pegajoso/a = ligeramente pegajoso al tacto. Al tocarlo se deja una pequeña marca y el daño no es permanente. Se experimenta una ligera resistencia al retirar el dedo.

- Muy Lig. Pegajoso/a = muy ligeramente pegajoso al tacto. No se observa marca al tocarlo, pero la superficie no está seca al tacto.

- Seco/a = sin pegajosidad.

[0100] En la Tabla 3, los tiempos de secado se han medido a temperatura ambiente (25 °C), mientras que en la Tabla 4 se emplearon condiciones de secado en frío (9 °C), por lo que los tiempos de secado fueron mayores.

5 **[0101]** En el caso del barniz brillante, sin agente mateante, el tiempo para el secado completo fue de 8 horas (a temperatura ambiente) y 16 horas (en frío) respectivamente.

10 **[0102]** La incorporación de los agentes mateantes comparativos sílice P.A. C, sílice P.A. D y gel de sílice X (9c, 10c y 11c respectivamente) en la base de barniz (todos ellos con áreas superficiales superiores a 250 m²/g) derivó en un aumento del tiempo de secado hasta 55 horas a temperatura ambiente y más de 60 horas en frío. No se realizaron mediciones adicionales en estos experimentos si no se había conseguido el secado pasadas 60 horas.

Tabla 3 – Secado de barniz a temperatura ambiente

N.º de agente	Tiempo hasta secado a un nivel determinado / Agente mateante	Lig. Pegajoso (h)	Muy Lig. Pegajoso (h)	Seco (h)	Brillo (% si seco)
N/A	Ninguno	4	5	8	90
1i	Silicato de Al P.A. P	11	24	37	57
5i	Silicato de Ca P.A. Q	24	30	38	40
8i	Sílice P.A. A	30	36	45	67
9c	Sílice P.A. C	43	48	55	78
10c	Sílice P.A. D	37	48	55	80
11c	Gel de sílice X	37	50	55	57

Tabla 4 – Secado de barniz en frío

N.º de agente	Tiempo hasta secado a un nivel determinado / Agente mateante	Lig. Pegajoso (h)	Muy Lig. Pegajoso (h)	Seco (h)	Brillo (% si seco)
N/A	Ninguno	6	11	16	89
1i	Silicato de Al P.A. P	13	30	38	60
5i	Silicato de Ca P.A. Q	26	50	>60	35
8i	Sílice P.A. A	37	55	>60	74
9c	Sílice P.A. C	>60	>60	>60	48
10c	Sílice P.A. D	>60	>60	>60	82
11c	Gel de sílice X	>60	>60	>60	76

15 **[0103]** En el caso de los agentes mateantes silicato de Al P.A. P, silicato de Ca P.A. Q y sílice P.A. A (1i, 5i y 8i respectivamente), a pesar de que los tiempos de secado a temperatura ambiente son considerablemente superiores a los del barniz brillante, estos agentes mateantes suponen una mejora considerable al acortar los tiempos de secado a temperatura ambiente relativos a la sílice P.A. C, la sílice P.A. D y el gel de sílice X (9c, 10c y 11c respectivamente) en este sistema.

20 **[0104]** En el caso del secado en frío (9 °C), únicamente la muestra de silicato de Al P.A. P (1i) se seca antes de que transcurran 60 horas, mientras que las muestras de silicato de Ca P.A. Q y sílice P.A. A (5i y 8i respectivamente) alcanzan únicamente el estado de Muy Lig. Pegajoso en el plazo de 60 horas.

25 **[0105]** En general, los resultados experimentales en relación al barniz muestran la utilidad de los agentes mateantes según se indica en las reivindicaciones para sustituir las sílices de gran área superficial habituales como agentes mateantes en composiciones donde se utiliza una alternativa a los agentes secantes a base de jabón de cobalto.

30 **[0106]** Ni los agentes mateantes de acuerdo con la invención, silicato de Al P.A. P, silicato de Ca P.A. Q y sílice P.A. A (1i, 5i y 8i respectivamente), ni los agentes mateantes comparativos de sílice precipitada amorfa de gran área superficial como sílice P.A. C, sílice P.A. D y gel de sílice X (9c, 10c y 11c respectivamente), demostraron ser la causa de ningún tipo de prolongación significativa de los tiempos de secado, al añadirse en una proporción de 5 % para ofrecer un efecto mateante en una composición de barniz empleando un agente secante a base de jabón de cobalto. Este hecho fue confirmado mediante la preparación de una composición de barniz esencialmente equivalente al barniz indicado en la Tabla 2, pero sustituyendo el compuesto secante Borchí® Oxy-coat por Octasoligen™ Cobalt (suministrado por OMG Borchers). En este caso, el tiempo de secado para la composición con o sin agente mateante fue el mismo y se encontró en un intervalo de 5 a 8 horas a temperatura ambiente y de 10 a 20 horas en frío.

Ejemplo 2

[0107] Las composiciones de pintura curadas al aire se prepararon mediante la incorporación de agentes mateantes a la composición de base identificada a continuación en la Tabla 5. Los agentes mateantes se incluyeron en la composición de base en la proporción de incorporación, medida en % en peso, que se indica en las posteriores Tablas 6 y 7. Los agentes mateantes empleados para preparar cada una de las composiciones de pintura curadas al aire fueron los siguientes:

	1i	Silicato de Al P.A. P;
	2i	Silicato de Al P.A. R;
	5i	Silicato de Ca P.A. Q;
10		(continuación)
	6i	Silicato de Mg P.A. S;
	7i	Silicato de Mg P.A. T;
	8i	Sílice P.A. A;
15	9c	Sílice P.A. C;
	11c	Gel de sílice X; y
	12c	Gel de sílice Y.

[0108] Las pinturas se aplicaron empleando un aplicador manual con cables tipo barra K (*K hand coater*), o un aplicador de bloque con 100 µm de espesor de capa húmeda.

Tabla 5 – Composición de base

Nombre comercial / Ingrediente	Tipo de ingrediente	Peso añadido
Synolac 4047 WD90	resina alquídica	512,6
Anti Terra 206	dispersante	2,4
Tioxide TR92	pigmento	342,4
Shellsol D40	disolvente	110,8
¹ Borchi® Oxy-coat 1101 (solución de 1 % de activo)	secante	9,1
¹ Octasoligen™ Ca10	secante completo	18,2
¹ Borchinox™ M2	agente antipiel	4,5
Composición de base		
SUBTOTAL		1000
<i>(el peso añadido se refiere al ingrediente comercial, incluyendo disolvente/portador)</i>		

[0109] El tiempo que tarda cada una de las composiciones de pintura en alcanzar distintas fases de secado se ha medido empleando el método de prueba de secado B.K. (ASTM D5895-13) y un registrador Braive (Sheen Instruments Ltd). Estas mediciones implican el arrastre de una aguja roma a lo largo de la pintura de secado a una velocidad de 24,4 mm/h para crear una marca/huella en la pintura. Conforme la pintura se secaba, se observaron diferentes marcas, que se clasificaron de forma general según las etapas de secado que se indican a continuación:

- Fraguado al tacto = la pintura no vuelve a rellenar la marca que deja la aguja, aparece un surco en forma de pera en la pintura;
- Libre de marcas = la superficie de la pintura comienza a secarse, la aguja rasga la superficie de la pintura;
- Secado duro = la pintura comienza a secarse por completo, la aguja deja una marca en la superficie de la pintura; y
- Secado completo = no se forma ninguna marca.

[0110] La Tabla 6 que aparece a continuación muestra los tiempos que se requieren para alcanzar el comienzo de las fases de secado para cada una de las series de pinturas mencionadas anteriormente. Cada composición de pintura se identifica en cada caso por el agente mateante utilizado para producir la composición de pintura. La pintura adicional preparada sin un agente mateante se identifica como "no sílice". En la Tabla 6, los tiempos de secado se miden a temperatura ambiente (25 °C). Los experimentos finalizaron al cabo de 24 horas.

[0111] En algunos casos, no era evidente un rastro visible en cada etapa de secado. Esto se indica en la Tabla 6. En algunos casos no se alcanzó una fase en el plazo de 24 horas en el que se llevó a cabo la prueba. Esto se indica también en la Tabla 6 que se muestra a continuación.

[0112] En la mayoría de las muestras en condiciones de frío no se observó un secado significativo en un plazo de 24 horas. Con el fin de obtener más datos acerca de las condiciones de secado en frío, se realizó otro experimento en condiciones de secado en frío empleando el método de secado al tacto expuesto en el Ejemplo


1. Este experimento finalizó al cabo de 48 horas. La Tabla 7 muestra el tiempo requerido para alcanzar diversas etapas de secado al tacto en las composiciones medidas a 9 °C utilizando el método de secado al tacto.

5 **[0113]** El valor de brillo para cada composición de pintura tras 14 días de secado se midió a 60 grados en pinturas o barnices secos revestidos con tarjetas Leneta™ utilizando un medidor de brillo Multigloss BYK, y se incluye en las Tablas 6 y 7 que se muestran a continuación.

Tabla 6 – Secado de pintura a temperatura ambiente (método de prueba de secado B.K.)

N.º de agente	Agente mateante	% en peso de agente mateante	Fraguado al tacto (h)	Libre de marcas (h)	Secado duro (h)	Secado completo (h)	Brillo (% en 14 días)
N/A	No sílice		0,75	1	→	7	88
1i	Silicato de Al P.A. P	7,5	1	11	≥ 24		68
2i	Silicato de Al P.A. R	10	4	8	≥ 24		80
5i	Silicato de Ca P.A. Q	7,5	7	11	≥ 24		82
6i	Silicato de Mg P.A. S	10	2	3,5	5	13	53
7i	Silicato de Mg P.A. T	7,5	1	14	20	≥ 24	71
8i	Sílice P.A. A	10	→	14	≥ 24		60
9c	Sílice P.A. C	7,5	≥ 24				56
11c	Gel de sílice X	7,5	≥ 24				85
12c	Gel de sílice Y	7,5	≥ 24				80

→ Etapa no visible

 Etapa no alcanzada en 24 h

10

Tabla 7 – Secado de pintura en frío (método de prueba al tacto)

N.º de agente	Tiempo hasta secado a un nivel determinado / Agente mateante	% en peso de agente mateante	Lig. Pegajosa (h)	Muy Lig. Pegajosa (h)	Seca (h)	Brillo (% en 14 días)
N/A	No sílice		4	4,5	5,5	80
1i	Silicato de Al P.A. P	7,5	18	22	23	64
2i	Silicato de Al P.A. R	10	12	23	24	69
5i	Silicato de Ca P.A. Q	7,5	29	34	38	68
6i	Silicato de Mg P.A. S	10	4	6	7	65
7i	Silicato de Mg P.A. T	7,5	23	25	26	74
8i	Sílice P.A. A	10	36	≥ 48		69
9c	Sílice P.A. C	7,5	≥ 48			63
11c	Gel de sílice X	7,5	≥ 48			20
12c	Gel de sílice Y	7,5	≥ 48			40

15

[0114] En el método de prueba de secado B.K. con secado a temperatura ambiente (25 °C), la pintura formulada con el agente mateante silicato de Mg P.A. S (6i) presentó el tiempo de secado más rápido.

20

[0115] En este método de prueba de secado B.K. con secado a temperatura ambiente (25 °C), se observó además que las pinturas formuladas con los agentes mateantes silicato de Al P.A. P, silicato de Al P.A. R, silicato de Ca P.A. Q y silicato de Mg P.A. T (1i, 2i, 5i y 7i respectivamente) habían mejorado considerablemente el tiempo de secado con respecto a las pinturas formuladas con los agentes mateantes sílice P.A. C, gel de sílice X y gel de sílice Y (9c, 11c y 12c respectivamente). El agente mateante sílice P.A. A (8i) mostró cierta mejora con respecto a la sílice P.A. C, gel de sílice X y gel de sílice Y (9c, 11c y 12c respectivamente).

[0116] El método de prueba al tacto con secado en frío (9 °C) confirmó los resultados obtenidos a temperatura ambiente evidenciando que la pintura formulada con el agente mateante silicato de Mg P.A. S (6i) presentaba el tiempo de secado más rápido, mostrando únicamente un tiempo de secado ligeramente más lento que el de la pintura brillante (es decir, sin sílice).

5 [0117] En el método de prueba al tacto con secado en frío, se observó además que las pinturas formuladas con agentes mateantes silicato de Al P.A. P, silicato de Al P.A. R, silicato de Al P.A. Q y silicato de Mg P.A. T (1i, 2i, 5i y 7i respectivamente) presentaban un tiempo de secado considerablemente mejor al de las pinturas formuladas con los agentes mateantes sílice P.A. C, gel de sílice X y gel de sílice Y (9c, 11c y 12c respectivamente).

10 [0118] En general, los resultados experimentales para la pintura formulada con el agente secante Oxy-coat muestran la utilidad de los agentes mateantes, según se expone en las reivindicaciones, para sustituir sílices tradicionales de gran área superficial como agentes mateantes en composiciones donde se utiliza una alternativa a los agentes secantes a base de jabón de cobalto.

15 [0119] Todas las pinturas secadas proporcionaron un adecuado acabado mate, excepto la composición sin agente mateante añadido, que proporcionó un acabado brillante.

Ejemplo 3

20 [0120] Se prepararon composiciones de pintura curada al aire mediante la incorporación de agentes mateantes en la composición de base, generalmente según se indica en la Tabla 5 anterior pero con un agente secante distinto. En este experimento, el agente secante Borch Oxy-coat 1101 según se utiliza en la composición de base de la Tabla 5 (Ejemplo 2) se sustituyó por el agente secante Nuodex DryCoat (Rockwood) (solución de 8 % de queroseno de complejo de quelato de manganeso según se ha descrito anteriormente). Se incluyeron agentes mateantes en el momento de la incorporación, medidos en % en peso, según se indica a continuación en la Tabla 8. Los agentes mateantes empleados para preparar las pinturas curadas al aire son los siguientes:

25	1i	Silicato de Al P.A. P;
	2i	Silicato de Al P.A. R;
	3i	Silicato de Al P.A. P W1;
	4i	Silicato de Al P.A. P W2;
	5i	Silicato de Ca P.A. Q;
30	6i	Silicato de Mg P.A. S;
	7i	Silicato de Mg P.A. T;
	9c	Sílice P.A. C;
	11c	Gel de sílice X; y
	12c	Gel de sílice Y

35 [0121] Para comparar, se preparó una pintura adicional sin un agente mateante. El tiempo empleado por cada una de las composiciones de pintura en alcanzar el inicio de diversas etapas de secado se midió empleando el método de prueba de secado B.K. de acuerdo con el Ejemplo 2. Los tiempos de secado se midieron en condiciones de secado en frío (9 °C). La Tabla 8 muestra los tiempos que se necesitan para alcanzar diversas etapas de secado en las composiciones. Cada composición de pintura se identifica en cada caso mediante el agente mateante utilizado para producir dicha composición de pintura. La pintura adicional preparada sin un agente mateante se identifica como "No sílice". El valor de brillo en cada composición de pintura, medido siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, también se incluye en la Tabla 8 que se presenta a continuación.

45 **Tabla 8 – Secado de pintura en frío (método de prueba de secado B.K)**

N.º de agente	Agente mateante	% en peso de agente mateante	Fraguado al tacto (h)	Libre de marcas (h)	Secado duro (h)	Secado completo (h)	Brillo (% en 14 días)
N/A	No sílice	7,5	1	6	→	10	89
1i	Silicato de Al P.A. P	7,5	1	10	12	19	57
2i	Silicato de Al P.A. R	7,5	→	12,5	13,5	18	71
3i	Silicato de Al P.A. P W1	7,5	1	12,5	14	20	72
4i	Silicato de Al P.A. P	7,5	1	12	13,5	18	76

N.º de agente	Agente mateante	% en peso de agente mateante	Fraguado al tacto (h)	Libre de marcas (h)	Secado duro (h)	Secado completo (h)	Brillo (% en 14 días)
	W2						
5i	Silicato de Ca P.A. Q	7,5	1	→	14	16	50
6i	Silicato de Mg P.A. S	7,5	1	8	→	11	75
7i	Silicato de Mg P.A. T	7,5	1	18	20	≥ 24	75
9c	Sílice P.A. C	7,5	1	≥ 24			50
11c	Gel de sílice X	7,5	1	≥ 24			70
12c	Gel de sílice Y	7,5	1	≥ 24			61

→

Etapa no visible

Etapa no alcanzada en 24 h

5 **[0122]** En el caso del secado en frío (9 °C) empleando el método de prueba B.K, las pinturas formuladas con agentes mateantes silicato de Al P.A. P, silicato de Al P.A. R, silicato de Al P.A. P W1, silicato de Al P.A. P W2, silicato de Ca P.A. Q, silicato de Mg P.A. S y silicato de Mg P.A. T (1i, 2i, 3i, 4i 5i, 6i y 7i respectivamente) habían mejorado considerablemente el tiempo de secado con respecto a las pinturas formuladas con agentes mateantes sílice P.A. C, gel de sílice X y gel de sílice Y (9c, 11c y 12c respectivamente).

10 **[0123]** En general, los resultados experimentales de la pintura formulada con agente secante DryCoat demuestran la utilidad de los agentes mateantes, según se describe en las reivindicaciones, para sustituir las sílices tradicionales de gran área superficial como agentes mateantes en composiciones donde se utiliza una alternativa a los agentes secantes a base de jabón de cobalto.

[0124] Todas las pinturas secadas proporcionaron un adecuado acabado mate, excepto la composición sin agente mateante añadido, que proporcionó un acabado brillante.

15 **[0125]** Como se comprenderá, se pueden realizar numerosas modificaciones en las formas de realización anteriormente descritas sin apartarse del alcance de la invención según se indica en las reivindicaciones adjuntas.

20 **[0126]** Las formas de realización descritas y representadas deben considerarse de carácter ilustrativo y no restrictivo, siendo evidente que únicamente se han mostrado y descrito las formas de realización concretas de acuerdo con la invención y que se desea que todos los cambios y modificaciones que se incluyen en el alcance de la invención, según se indica en las reivindicaciones, queden protegidos. Debe entenderse que aunque el empleo de palabras como “preferente”, “preferentemente”, “preferido” o “más preferido” sugieren en la presente descripción que una característica descrita puede ser deseable, es posible, no obstante, que no sea necesaria, y las formas de realización que carezcan de dicha característica pueden considerarse dentro del alcance de la invención según se describe en las reivindicaciones anexas. Con respecto a las reivindicaciones, se pretende que el uso de palabras como “un/a”, “al menos un/a”, o “al menos una parte” introduzcan una característica a la que la reivindicación no pretende limitarse únicamente a no ser que se indique específicamente lo contrario en la reivindicación. Al utilizar expresiones como “al menos una parte” y/o “una parte”, el elemento puede incluir una parte y/o el elemento entero a no ser que se indique específicamente lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Composición líquida curable comprendiendo:

- a) un ligante curable por reticulación oxidativa,
- b) un compuesto secante adaptado para catalizar reticulación oxidativa del ligante, y
- c) un agente mateante,

caracterizada por que el compuesto secante es un complejo de quelato de metal de transición comprendiendo un ligando, y el agente mateante es:

- una sílice precipitada que tiene un área superficial de 250 m²/g o menos, preferentemente 200 m²/g o menos, medida según el método BET,
- un silicato de metal precipitado, o
- una mezcla de los mismos.

2. Composición líquida curable de acuerdo con la reivindicación 1 donde el agente mateante es una sílice precipitada amorfa o un silicato de metal precipitado amorfo.

3. Composición líquida curable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 donde el agente mateante es un silicato de metal y tiene un área superficial de 450 m²/g o menos, preferentemente 400 m²/g o menos, más preferentemente 250 m²/g o menos, y aún más preferentemente 200 m²/g o menos, medida según el método BET.

4. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el agente mateante tiene un área superficial de 150 m²/g o menos, preferentemente 100 m²/g o menos, y más preferentemente 70 m²/g o menos, medida según el método BET.

5. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el agente mateante es un silicato de metal precipitado donde el metal M es uno o más metales de los grupos 2 a 13 de la tabla periódica y donde la proporción molar M_xO/SiO₂ es de 0,05 o más, donde M_xO representa la fórmula estequiométrica del óxido(s) de metal en el silicato precipitado con x igual a 2/v donde v es la valencia del metal, preferentemente donde el metal del silicato de metal se selecciona de entre aluminio, calcio, magnesio y mezclas de los mismos, preferentemente aluminio o magnesio, y/o preferentemente donde la proporción molar M_xO:SiO₂ es de 0,05 a 0,6.

6. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, donde la composición líquida curable está libre, o comprende 0,1 % en peso o menos, de sílice amorfa que tiene un área superficial mayor de 250 m²/g, medida según el método BET, preferentemente donde el agente mateante tiene un área superficial de 70 m²/g o menos, y donde la composición líquida curable está libre, o comprende 0,1 % en peso o menos, de sílice amorfa que tiene un área superficial mayor de 70 m²/g, medida según el método BET.

7. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el metal de transición del compuesto secante comprende menos de 1 % en peso de cobalto.

8. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el metal de transición del compuesto secante consta esencialmente de hierro, manganeso o una mezcla de los mismos.

9. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, seleccionado el ligando de entre un ligando bidentado, tridentado, tetradentado, pentadentado, hexadentado, o una mezcla de los mismos.

10. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el ligando es un ligando dador de nitrógeno, preferentemente seleccionado de entre un ligando de bispidón, un ligando N4Py, un ligando TACN, un ligando trispiceno, un ligando cicleno o un ligando de puente cruzado.

11. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el ligante comprende una fracción de ácido graso poliinsaturado conjugado.

12. Composición líquida curable de acuerdo con cualquier reivindicación anterior donde el ligante es, o comprende, una resina alquídica, y preferentemente donde la composición líquida curable es una pintura de emulsión, una pintura a base de disolvente, un barniz, un colorante para madera, o una tinta.

13. Uso de:

- una sílice precipitada que tiene un área superficial de 250 m²/g o menos, preferentemente 200 m²/g o menos, medida según el método BET,

- un silicato de metal precipitado, o
una mezcla de los mismos,
como agente mateante para una composición líquida curable, comprendiendo la composición líquida curable:
un ligante curable por reticulación oxidativa, y
- 5 un complejo de quelato de metal de transición comprendiendo un ligando como compuesto secante adaptado para catalizar reticulación oxidativa del ligante, preferentemente donde el ligante es, o comprende una resina alquídica y donde la composición líquida curable es una pintura a base de agua, una pintura a base de disolvente, un barniz, un colorante para madera, o una tinta.
- 10 **14.** Uso de la reivindicación 13 donde el agente mateante tiene un área superficial de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ o menos, y donde la composición líquida curable está libre, o comprende un 0,1 % en peso o menos, de sílice amorfa que tiene un área superficial mayor de $70 \text{ m}^2/\text{g}$, medida según el método BET.
- 15 **15.** Uso de la reivindicación 13 o 14 donde el agente mateante se selecciona de entre silicato de aluminio precipitado amorfo, silicato de calcio precipitado amorfo, silicato de magnesio precipitado amorfo o mezclas de los mismos, preferentemente silicato de aluminio precipitado amorfo.