

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 444**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/75** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C09D 167/08** (2006.01)

**C09D 175/14** (2006.01)

**C08G 18/36** (2006.01)

**C08L 75/14** (2006.01)

**C08G 18/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2014 E 17177658 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3255075**

54 Título: **Polímeros uretanizados a base de cobalto para secar al aire revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros**

30 Prioridad:

**06.03.2013 TR 201302698**

**05.02.2014 TR 201401323**

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

**25.09.2020**

73 Titular/es:

**EGE KIMYA SANAYI VE TICARET A.S. (100.0%)  
Ayazma Cad. N°37, Papyrus Plaza Kat: 10 N°5, 10-  
15 Kagitane  
34410 Istanbul, TR**

72 Inventor/es:

**CLAUWAERT, EDDY**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 784 444 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

Polímeros uretanizados a base de cobalto para secar al aire revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a compuestos secantes para el secado oxidante de polímeros, en particular para polímeros utilizados en revestimientos, pinturas y tintas, a base de ácidos grasos insaturados, mayoritariamente de origen vegetal.

10

**Antecedentes de la técnica**

Debido a que la velocidad de secado de los sistemas de secado al aire, tal como las pinturas alquídicas, es excesivamente lenta para aplicaciones comerciales, es práctica común acelerar el proceso de secado mediante la adición de secantes metálicos al sistema. Sin secantes, una pintura alquídica típica tardaría hasta días, o incluso semanas, en secarse, lo que resulta claramente indeseable para la mayoría de aplicaciones.

15

Los secantes primarios catalizan la formación y/o la descomposición de peróxidos, los cuales se forman mediante la reacción del oxígeno con el aglutinante de secado al aire o aceite secante. Los carboxilatos de cobalto hasta el momento han sido los constituyentes principales, por lo menos si el secado debe tener lugar a temperatura ambiente y en un tiempo razonable. La utilización de carboxilatos de cobalto, y en particular de octoatos de cobalto, en efecto ha sido ampliamente descrita, y es práctica común en toda la industria de las pinturas (por ejemplo, J.H. Bieleman, en: Additives for Coatings, ED. J.H. Bieleman, Wiley NCH, Weinheim, 2000, página 202).

20

Sin embargo, el cobalto ha mostrado efectos carcinógenos en ensayos de inhalación *in vivo*. Se asume generalmente que dicha toxicidad se relaciona con el ion cobalto, ya que los compuestos sometidos a ensayo presentaban una solubilidad en agua relativamente elevada y generaban concentraciones apreciables de ion cobalto. Los datos disponibles para la mayoría de los carboxilatos de cobalto estándares es suficiente para justificar la grave preocupación por su carcinogenicidad, lo que hace que su uso futuro como secantes en sistemas de pintura y tinta autooxidantes resulte problemático.

25

30

Mientras que el carboxilato de cobalto es un secante primario, otros metales de transición, tales como el manganeso, asimismo cumplen una función en este procedimiento. El efecto de los carboxilatos de manganeso es más notable a temperaturas más elevadas, o por el contrario a temperatura ambiente en el caso de que se utilicen como un secante auxiliar con el cobalto. Las temperaturas más elevadas que se requieren para el desarrollo de la actividad catalítica del manganeso como secante primario son de aproximadamente 80°C, condiciones normalmente observadas en prensas de impresión, lo que explica la utilización de secantes de manganeso en estas aplicaciones.

35

El documento nº GB-A-1232194 enseña la preparación y utilización de polímeros portadores de metal ácido en pinturas anticorrosión. Los productos contemplados poseen grupos carboxilo libres como extremos de la estructura, que se supone que resultan cruciales en la formación de una película protectora adherente sobre el acero. No se menciona ninguna posible actividad como secante, añadiendo en efecto a la pintura secantes clásicos tales como el naftenato de cobalto.

40

45

El documento nº GB-A-550441 describe sales metálicas insolubles en agua de colofonias polimerizadas. Dicho documento enseña sales poliméricas para contrarrestar las desventajas de las colofonias no polimerizadas insolubles en agua actuales, es decir su pulverulencia, tendencia a la coalescencia y su bajo punto de fusión. No se enseña la reducida solubilidad acuosa de las colofonias polimerizadas en comparación con las colofonias no polimerizadas. Además, los productos descritos no son particularmente compatibles con alquídicos, ya que no contienen funciones éster en su estructura.

50

Aunque el manganeso asimismo es un componente esencial de la vida, por ejemplo como el átomo central de la SOD (superóxido dismutasa), existe una toxicología conocida de los compuestos de manganeso. Los carboxilatos de manganeso no han sido clasificados todavía, aunque se ha demostrado que los carboxilatos de manganeso liberan iones de manganeso en soluciones acuosas. Por lo tanto, se justifica el interés en la clasificación futura de los carboxilatos de manganeso.

55

Es conocido que la aplicación de tintas de impresión sobre imprentas rotativas de alta velocidad causa la formación de un aerosol transportado por el aire de finas gotas de tinta circundando a la imprenta. Por lo tanto, debido a que el riesgo principal es la absorción mediante inhalación, resulta importante rebajar la solubilidad en agua y, por lo tanto, la liberación de iones de manganeso a los valores de pH típicamente observados en los líquidos pulmonares, que es aproximadamente neutro.

60

La presente invención proporciona una nueva clase de compuestos portadores de cobalto y portadores de manganeso, que conservan los efectos catalíticos del cobalto y del manganeso en el secado oxidante de polímero,

65

evitando simultáneamente en gran medida los efectos tóxicos mediante la reducción de la disponibilidad de los iones de cobalto y manganeso en sistemas acuosos.

Se ha demostrado en las publicaciones de patente anteriores nº US20120041133 A1 y nº EP2370534 A1 por el inventor de la presente solicitud que resulta posible reducir la solubilidad en agua y además la concentración de ion cobalto resultante mediante la inclusión del átomo de cobalto en una estructura polimérica. El peso molecular incrementado con la estructura molecular más compleja reduce la hidrólisis de los compuestos de manera que los valores umbral de toxicidad no se alcanzan. Se ha dado a conocer además que lo anterior resultó posible únicamente con un peso molecular mínimo reivindicado de 3000. Además, se ha reivindicado que los compuestos se encontraban preferentemente libres de átomos de fósforo, nitrógeno o azufre.

La presente invención proporciona la utilización principal de estructuras de uretano, de manera que las propiedades deseadas pueden obtenerse con un peso molecular medio más bajo, dando como resultado una viscosidad más baja y una solubilidad mejor.

### Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a una serie de compuestos portadores de cobalto y/o compuestos portadores de manganeso para la utilización como secantes en revestimientos, pinturas y tintas.

Una forma de realización de un compuesto de polímero en la presente invención comprende un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto no superior a 6% en peso y que presenta un peso molecular medio no superior a 2500 Da.

Otra forma de realización de un compuesto de polímero en la presente invención comprende un polímero uretanizado portador de manganeso con un contenido de manganeso de entre 1% y 6% en peso y que presenta un peso molecular medio no superior a 2000 Da.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una serie de composiciones de revestimiento, pintura y tinta que comprenden el compuesto polímero tal como se indica en la presente memoria como un catalizador de curado.

En la presente memoria se describe además el procedimiento para la preparación de los compuestos de polímero de la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la utilización de los compuestos de polímero tal como se indica en la presente memoria como catalizador para el secado de revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros insaturados y como un catalizador de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados, en donde el compuesto de polímero es un polímero uretanizado portador de cobalto.

### Descripción detallada

#### Compuestos

Una forma de realización en la presente exposición/invención se refiere a una serie de compuestos portadores de cobalto y/o compuestos portadores de manganeso para la utilización como secantes en revestimientos, pinturas y tintas.

En la presente invención se ha demostrado que resulta posible obtener un riesgo de toxicidad reducida mediante la utilización de una estructura de poliuretano; por lo tanto, mediante la introducción de nitrógeno en la molécula, con un peso molecular relativamente reducido. Además, se ha descubierto que el peso molecular reducido resulta en una viscosidad reducida, que es una ventaja adicional, ya que las sustancias con viscosidades elevadas resultan difíciles de dispersar en un sistema de revestimiento, pintura o tinta.

En una forma de realización en la presente invención, un compuesto de polímero comprende un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto no superior a 6% en peso y que presenta un peso molecular medio no superior a 2500 Da. Más preferentemente, el contenido de cobalto del compuesto es de 4% a 6% en peso. Preferentemente se presentan como soluciones en un disolvente orgánico, tal como hexilenglicol.

En otra forma de realización en la presente invención, un compuesto de polímero comprende un polímero uretanizado portador de manganeso que presenta un contenido de manganeso de preferentemente 1% a 6% en peso y que presenta un peso molecular medio no superior a 2000 Da. Preferentemente, el compuesto de polímero comprende secuencias de carboxilato de manganeso con un valor ácido inferior a 40 mg de KOH/g y preferentemente inferior a 20 mg de KOH/g. Asimismo preferentemente se presentan como soluciones en un disolvente orgánico, tal como hexilenglicol.

Se indica que un compuesto de polímero «para la utilización como un agente de polimerización» debe ser por lo menos parcialmente soluble en los revestimientos, pinturas y tintas objetivo, que típicamente se basan en compuestos orgánicos, en particular en aceites, tales como aceites vegetales. El peso molecular medio puede estimarse a partir de las funcionalidades libres remanentes del polímero y/o las secuencias de síntesis de polímero, o mediante una técnica analítica apropiada. Los ácidos grasos son los ácidos carboxílicos preferentes, ya que dichos polímeros de tipo alquídico son más compatibles con los aglutinantes alquídicos utilizados en pinturas y tintas. El compuesto de polímero de la presente invención preferentemente presenta un contenido de manganeso de 1% a 6% en peso. El compuesto de polímero puede ser insaturado, a fin de incrementar su solubilidad en aglutinantes insaturados para pinturas o tintas, y para participar en el procedimiento de secado no sólo a modo de catalizador. Según una forma de realización, el compuesto de polímero es completamente soluble en medios de tinta de impresión, tales como hidrocarburos o resinas alquídicas, o cualquier mezcla de los mismos.

Los átomos de cobalto o los átomos de manganeso preferentemente son una parte integral del esqueleto del polímero. En otras palabras, los átomos de cobalto o los átomos de manganeso forman enlaces en la cadena esquelética de los polímeros. Dichos cobalto o manganeso unido proporciona su efecto catalítico completo al polímero, mientras que su solubilidad en agua resulta suprimida en gran medida.

En una forma de realización preferida, el esqueleto uretanizado es alifático o aromático.

Además, los compuestos de polímero en la presente invención son típicamente insaturados, aunque asimismo resultan posibles las formas saturadas. Las formas insaturadas presentan la ventaja de copolimerizarse con el aglutinante principal en el sistema, resultando en una solubilidad en agua incluso más baja de la pintura seca, lo que resulta una ventaja desde el punto de vista toxicológico. De acuerdo con lo anterior, un compuesto en la presente invención comprende secuencias de carboxilato de manganeso, que resultan de la reacción de una mezcla de ácidos grasos insaturados monocarboxílicos y dicarboxílicos.

Por otra parte, debido a que dichos compuestos presentan una tendencia a polimerizarse adicionalmente durante la síntesis, la utilización de cantidades apropiadas de ácidos carboxílicos saturados puede resultar ventajosa. De acuerdo con lo anterior, en una forma de realización preferida en la presente invención, un compuesto comprende además ácidos dicarboxílicos y/o ácidos monocarboxílicos saturados.

En una forma de realización preferida en la invención, un compuesto presenta una viscosidad no superior a 5000 cP a 20°C medido con un cono de Brookfield y huso 2 de viscosímetro de placa.

### Composiciones

Otra forma de realización de la presente invención se refiere a una serie de composiciones de revestimiento, pintura y tinta que comprenden un compuesto de polímero tal como se indica en la presente memoria como un catalizador de curado.

En una forma de realización preferida, se proporciona una composición de revestimiento, que comprende un aglutinante y un compuesto de polímero de la presente exposición.

En una forma de realización, un polímero aglutinante se selecciona de entre el grupo que consiste en polímeros alquídicos y polímeros alquídicos modificados con aceite.

Una forma de realización adicional se refiere a formulaciones de revestimiento en los que se utiliza un compuesto de polímero uretanizado portador de cobalto de la presente invención como único secante en un sistema de pintura o tinta. La concentración de cobalto resultante en una pintura o tinta preparada para su utilización típicamente se encuentra comprendida en el intervalo de 0.02% a 0.06% en peso, calculada respecto al peso del aglutinante autooxidante en el sistema.

En una forma de realización adicional de composiciones de compuestos de polímero uretanizados portadores de manganeso, opcionalmente, puede añadirse a la composición un compuesto portador de cobalto, tal como un carboxilato de cobalto o un carboxilato de cobalto polimérico. El aglutinante preferentemente comprende un polímero modificado con ácido graso insaturado. El compuesto de polímero puede adaptarse de manera que se copolimerice con dicho aglutinante.

En un ejemplo, la composición de revestimiento presenta un contenido de manganeso de 0.01% a 0.5% en peso de aglutinante.

Según una forma de realización, se preparan composiciones como soluciones en un disolvente orgánico o una mezcla de diversos disolventes orgánicos. El disolvente o disolventes, por ejemplo, pueden seleccionarse de entre xileno, tolueno, gasolina blanca, D40, D60 y ésteres de ácido graso.

Los compuestos de polímero uretanizados portadores de cobalto de la presente invención asimismo son aplicables

a materiales compuestos para la utilización como agentes de curado en poliésteres insaturados. Ventajosamente, los compuestos indicados en la presente memoria proporcionan una dispersión eficiente y homogénea en matrices basadas en poliéster insaturado de materiales compuestos y proporcionan un curado eficiente de los mismos. A diferencia de las aplicaciones de revestimiento, pintura y tinta, en las que el oxígeno del ambiente sirve de iniciador, en las aplicaciones de materiales compuestos se requiere un iniciador peróxido para iniciar el curado.

#### Procedimiento general de síntesis

Una forma de realización de la presente invención se refiere a procedimientos para preparar los compuestos de polímero tal como se indican en la presente memoria.

Los procedimientos se basan en la reacción de una materia prima portadora de cobalto o portadora de manganeso con un polímero funcional ácido o una mezcla de ácidos carboxílicos polibásicos y monobásicos, obteniendo de esta manera un primer compuesto intermediario, y después dicho compuesto intermediario se hace reaccionar adicionalmente con un isocianato polifuncional. En una forma de realización, una materia prima portadora de cobalto es el hidróxido de cobalto, y en otra forma de realización, una materia prima portadora de manganeso es una sal u óxido de manganeso, preferentemente acetato de manganeso.

Preferentemente, dicho procedimiento se inicia haciendo reaccionar una cantidad subestequiométrica de hidróxido de cobalto o tetrahidrato de acetato de manganeso con una mezcla de ácidos policarboxílicos y monocarboxílicos, a modo de primera etapa. Dicha etapa se lleva a cabo en un disolvente apropiado. Se procura eliminar el agua de reacción y el ácido acético en la máxima medida posible. A continuación, se lleva a cabo la polimerización adicional con el isocianato polifuncional, comúnmente un isocianato bifuncional.

Son ácidos carboxílicos divalentes adecuados, los ácidos grasos diméricos, ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido dodecanoico o cualquier mezcla de los mismos. Opcionalmente, se añaden ácidos monobásicos, tales como ácidos grasos saturados o insaturados después de la reacción con dienos, ácido neodecanoico, ácido nafténico, ácido isononanoico, ácido esteárico o cualquier mezcla de los mismos.

Los isocianatos adecuados son preferentemente isocianatos difuncionales como diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona y similares. Asimismo pueden utilizarse mezclas de diisocianatos y monoisocianatos para controlar el peso molecular medio.

Dicho esquema de reacción es aplicable a cualquier metal multivalente que pueda obtenerse en una forma reactiva. Pueden utilizarse metales tales como Ce, Zr, V, Sr y Pb.

La composición asimismo puede modificarse mediante la adición de polímeros no portadores de cobalto o polímeros no portadores de manganeso como diluyentes. Pueden dejarse disolventes, eliminarse o modificarse para ajustar la viscosidad final del producto preparado para su utilización.

Para que resulte utilizable para el propósito tal como se indica, el producto final es soluble en la mayoría de los polímeros que se utilizan en la fabricación de revestimientos, pinturas y tintas.

Existen varios métodos conocidos para determinar el peso molecular de este tipo de compuestos. Un método primario utilizado es el método normal de GPC (cromatografía de permeación en gel). Se llevaron a cabo análisis en una columna de poliestireno, con muestras diluidas en tetrahidrofurano. Se utilizaron estándares de poliestireno para la calibración, y después se comprobó el método en aceites vegetales normales y aceites polimerizados para la verificación. Antes de la inyección, se descompusieron las muestras y se calcularon los pesos moleculares de vuelta a la sustancia original.

Las preparaciones normalmente resultaron en un contenido final de cobalto de entre 4% y 6% a una viscosidad adecuada. Los pesos moleculares medios no excedieron de 2000 Da.

Las preparaciones normalmente resultaron en un contenido final de manganeso de entre 1% y 6% a una viscosidad adecuada. Los pesos moleculares medios no excedieron de 2000 Da.

#### Utilización de compuestos

Algunas formas de realización adicionales en la presente invención se refieren a la utilización de los compuestos de polímero tal como se indican en la presente memoria como catalizadores para el secado de revestimientos, pinturas y tintas basadas en polímeros insaturados.

Otra forma de realización se refiere a la utilización de los copolímeros poliméricos portadores de cobalto tal como se indica en la presente memoria como catalizadores de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados.

**Ejemplos de compuestos de polímero portadores de cobalto****Ejemplo 1**

5 En un matraz de reacción de vidrio y bajo una camisa de nitrógeno, se preparó una mezcla de 100 partes de ácidos grasos diméricos, 150 partes de ácidos grasos de aceite de soja, 150 partes de ácidos grasos de aceite de linaza y 200 partes de xileno.

10 Se calentó dicha mezcla a 120°C y después se añadieron gradualmente 34 partes de hidróxido de cobalto, dejando que el agua de reacción destilase en exceso. La reacción se terminó incrementando la temperatura a 140°C. A continuación, se aplicó gradualmente un vacío parcial de manera que se destilase en exceso la mitad de la cantidad original de xileno, garantizando de esta manera un contenido de agua suficientemente bajo para la etapa siguiente. A continuación, se bajó la temperatura a 115°C.

15 A continuación, se añadieron 21 partes de diisocianato de tolueno y la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante dos horas, después de las cuales se elevó nuevamente la temperatura a 160°C y se mantuvo durante 2 horas para permitir una polimerización adicional.

20 A continuación, se eliminó el xileno bajo una presión absoluta de 40 mm de Hg y la mezcla de reacción resultante se diluyó hasta 4% de cobalto con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

**Ejemplo 2**

25 En un matraz de reacción de vidrio y bajo una camisa de nitrógeno, se preparó una mezcla de 100 partes de ácidos grasos diméricos, 150 partes de ácidos grasos de soja, 150 partes de ácidos grasos de aceite de linaza y 200 partes de xileno.

30 Se calentó dicha mezcla a 120°C y después se añadieron gradualmente 34 partes de hidróxido de cobalto, dejando que el agua de reacción destilase en exceso. La reacción se terminó incrementando la temperatura a 140°C. A continuación, se aplicó gradualmente un vacío parcial de manera que se destilase en exceso la mitad de la cantidad original de xileno, garantizando de esta manera un contenido de agua suficientemente bajo para la etapa siguiente.

35 A continuación, se bajó la temperatura a 115°C.

A continuación se añadieron 22 partes de diisocianato de isoforona y la mezcla de reacción se agitó durante dos horas para permitir una polimerización adicional.

40 A continuación, se eliminó el xileno bajo un vacío de 40 mm de Hg y la mezcla de reacción resultante se diluyó hasta 4% de cobalto con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

**Ejemplo 3**

45 En un matraz de reacción de vidrio y bajo una camisa de nitrógeno, se preparó una mezcla de 80 partes de ácidos grasos diméricos, 17 partes de ácidos dodecanodioicos, 150 partes de ácidos grasos de soja y 150 partes de ácidos grasos de aceite de girasol y 200 partes de xileno.

50 A continuación, la mezcla se calentó a 120°C y después se añadieron gradualmente 34 partes de hidróxido de cobalto, dejando que el agua de reacción destilase en exceso. La reacción se terminó incrementando la temperatura a 140°C. A continuación, se aplicó gradualmente un vacío parcial de manera que se destilase en exceso la mitad de la cantidad original de xileno, garantizando de esta manera un contenido de agua suficientemente bajo para la etapa siguiente.

55 A continuación, se bajó la temperatura a 115°C.

A continuación se añadieron 22 partes de diisocianato de isoforona y la mezcla de reacción se agitó durante dos horas para permitir una polimerización adicional.

60 A continuación, se eliminó el xileno bajo una presión absoluta de 40 mm de Hg y la mezcla de reacción resultante se diluyó hasta 4% de cobalto con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

**Ejemplo 4**

65 En un matraz de reacción de vidrio y bajo una camisa de nitrógeno, se preparó una mezcla de 100 partes de ácidos grasos diméricos, 150 partes de ácidos grasos de soja, 100 partes de ácidos grasos de aceite de linaza y 30 partes de ácido neodecanoico (Versatic V 10) y 200 partes de xileno.

5 A continuación, la mezcla se calentó a 120°C y después se añadieron gradualmente 34 partes de hidróxido de cobalto, dejando que el agua de reacción destilase en exceso. La reacción se terminó incrementando la temperatura a 140°C. A continuación, se aplicó gradualmente un vacío parcial de manera que se destilase en exceso aproximadamente la mitad de la cantidad original de xileno, garantizando de esta manera un contenido de agua suficientemente bajo para la etapa siguiente de la reacción.

A continuación, se bajó la temperatura a 115°C.

10 A continuación se añadieron 21 partes de diisocianato de tolueno y la mezcla se agitó durante 2 horas para permitir una polimerización adicional.

15 A continuación, se eliminó el xileno bajo una presión absoluta de 40 mm de Hg y el producto resultante se diluyó hasta 4% de Co con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

**Ejemplo 5**

El rendimiento de las sustancias de los ejemplos 1 a 4 se sometió a ensayo para su capacidad como secante.

20 Por lo tanto, se preparó un barniz utilizando un aceite alquídico largo disponible comercialmente suministrado en forma de una disolución al 70% en peso en disolvente alifático. La disolución alquídica se diluyó a 60% de contenido no volátil para obtener la viscosidad de aplicación y después se separaron cuatro partes y a cada una se añadió sustancia secante hasta obtener un contenido de cobalto de 0.05% de Co en peso de resina alquídica. Se sometieron a ensayo dichas preparaciones para velocidad de secado frente a una disolución de 2-etilhexanoato de cobalto disponible comercialmente estándar (EGEDry 12161, 6% de cobalto) añadida al mismo porcentaje de 0.05% de cobalto en peso de resina alquídica.

30 Se aplicaron películas sobre placas de vidrio utilizando un aplicador de tipo «Doctor Blade» y se registraron los tiempos de secado bajo condiciones estándares de 20°C y 60% a 70% de humedad relativa. El grosor de la película seca era de 80 µm.

Resultados:

Sustancia	Evaporación de disolvente	Seco al tacto	Totalmente seco
Ejemplo 1	30 min	1 h 22 min	6 h 45 min
Ejemplo 2	34 min	1 h 15 min	6 h 10 min
Ejemplo 3	29 min	1 h 29 min	7 h 20 min
Ejemplo 4	33 min	1 h 18 min	6 h 30 min
Estándar	33 min	1 h 14 min	6 h 50 min

35 **Ejemplo 6**

El rendimiento de las sustancias de los ejemplos 1 a 4 se sometió a ensayo para su capacidad como acelerante del curado del poliéster.

40 Se mezclaron 100 partes de resina de poliéster insaturado con 0.2 phr (por cien partes de resina) de 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto), acelerante estándar de curado del poliéster (catalizador). Tras llevar la muestra a 25°C en un baño de agua, se mezclaron 2 phr de iniciador de poliéster Butanox M 60 de AkzoNobel en la preparación y se registraron el tiempo de gelificación, el tiempo de pico, la temperatura del gel y la apariencia final. Se repitió lo anterior para sustancias de los ejemplos 1 a 4 en lugar del estándar de 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto).

45 Se resumen los resultados a continuación:

Promotor de poliéster	Tiempo de gelificación	Tiempo de pico	Temperatura pico	Apariencia
Ejemplo 1	15 min 20 s	28 min 15 s	147°C	Violeta pálido transparente
Ejemplo 2	14 min 11 s	29 min 06 s	151°C	Violeta pálido transparente
Ejemplo 3	13 min 55 s	27 min 18 s	144°C	Violeta pálido transparente
Ejemplo 4	14 min 39 s	31 min 04 s	137°C	Violeta pálido transparente
Estándar	13 min 33 s	26 min 30 s	154°C	Violeta pálido transparente

**Ejemplo 7**

Las solubilidades de las sustancias obtenidas en los ejemplos 1 a 4 se sometieron a ensayo adicionalmente para su solubilidad en líquido pulmonar sintético según la directriz OECD 105 para este tipo de ensayo. Se seleccionó el método de matraz.

Se preparó líquido alveolar sintético mediante la disolución de 0.9 g de cloruro sódico en agua.

A partes de 100 ml del líquido alveolar sintético se les añadió 1 g de la sustancia de ensayo en un matraz cerrado y bajo atmósfera inerte. El matraz se agitó durante 24 horas a 25°C y después se dejó en reposo durante 2 horas. Una parte de la capa de agua se separó mediante filtración y se analizó para contenido de cobalto mediante espectrometría de absorción atómica.

Los resultados fueron los siguientes:

Sustancia	Concentración de cobalto
Ejemplo 1	16 mg/l
Ejemplo 2	14 mg/l
Ejemplo 3	28 mg/l
Ejemplo 4	34 mg/l
2-etilhexanoato de cobalto estándar	960 mg/l

**Ejemplos de compuestos de polímero portadores de manganeso****Ejemplo 1**

El presente ejemplo ilustra la síntesis del compuesto de polímero, su composición, solubilidad y actividad como secante.

**Síntesis**

En un matraz de reacción de vidrio de fondo redondo, provisto de un agitador, entradas para reactivos líquidos y sólidos, una entrada para gas inerte, control de temperatura, una salida para productos de reacción gaseosos, se introdujeron 100 g de ácidos grasos diméricos y 700 g de ácidos grasos de aceite de girasol. Después, a una temperatura de 100°C y bajo nitrógeno, se añadieron lentamente 175 g de tetrahidrato de acetato de manganeso bajo agitación vigorosa, dejando que los productos secundarios de reacción, el agua y el ácido acético se escapasen. Se supuso que la reacción se había completado cuando ya no se evaporaba más agua o ácido acético a partir de la mezcla de reacción a una temperatura de 110°C.

A continuación, se añadieron 200 g de xileno y la temperatura se elevó a 145°C. El recipiente de reacción estaba provisto de un separador de agua/xileno para retornar el xileno liberado por ebullición al recipiente de reacción. Se añadió xileno adicional a fin de obtener una corriente de reflujo constante de xileno a una temperatura de 160°C.

A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a 120°C y después se añadieron lentamente 54 g de diisocianato de isoforona y se dejó que reaccionasen durante un periodo de 4 horas.

Se obtuvo una masa de color marrón muy viscosa. Se disolvió dicho producto en 150 g de hexilenglicol y se dejó que se enfriase hasta la temperatura ambiente. Se determinó el contenido de manganeso y se ajustó adicionalmente a 4% de peso total con más hexilenglicol.

**Composición y peso molecular**

El producto final era un líquido transparente marrón con las propiedades básicas siguientes:

- Contenido de manganeso: 4% p/p
- Contenido no volátil: 83.2%
- Viscosidad: 1.3 Pa·s a 20°C

El compuesto del ejemplo se analizó mediante EAA (espectroscopía de absorción atómica). Se diluyó una muestra del producto obtenido en THF, un disolvente estándar para este tipo de análisis, y se obtuvo un cromatograma utilizando una columna de poliestireno y un detector de tipo índice de refracción. El peso molecular medio del compuesto de polímero sintetizado era de 1450 daltons.

Los rendimientos de los productos obtenidos, en términos de solubilidad acuosa, y como secante, se ilustran a continuación.



## Solubilidad acuosa

Se determinó la solubilidad en agua del compuesto del ejemplo mediante el ensayo estándar según el procedimiento descrito en la norma OECD 105. En dicho procedimiento, una muestra con una cantidad seleccionada para producir una disolución acuosa saturada se muele en unos polvos finos y se agita con agua destilada a una temperatura de 20°C. Después de 24 horas, esta suspensión se deja enfriar a 20°C y se mantiene a esta temperatura durante 24 horas adicionales. Tras la filtración, se determina la concentración de manganeso en el filtrado mediante espectrometría de absorción atómica. Se descubre que la solubilidad del compuesto de manganeso polimérico era inferior a 10 mg de Mn/kg.

Asimismo se llevó a cabo dicho ensayo con octoato de manganeso, un secante de referencia de uso común en la industria de las pinturas y las tintas de impresión. La solubilidad del octoato de referencia es de 165 mg de Mn/kg.

## Actividad secante

Se consideró manganeso como un secante primario a temperaturas elevadas únicamente. Sin embargo, demostró ser útil a temperatura ambiente al combinarlo con secantes a base de cobalto.

Para la evaluación de la actividad secante de los compuestos de polímero de la invención, se llevó a cabo un ensayo de secado con una resina alquídica estándar: un aceite alquídico de soja largo preparado con un contenido no volátil de 70%, con este fin se utilizó un valor típico para una pintura decorativa en disolvente estándar. El alquídico en primer lugar se diluyó a 60% de contenido no volátil con un destilado de petróleo libre de grupos aromáticos (Exxsol D40) y después se añadieron los secantes.

Como los secantes, se seleccionaron combinaciones con carboxilatos de calcio y circonio estándares como secantes auxiliares. Como combinación adicional, se preparó una mezcla de carboxilato de cobalto con el compuesto de polímero según el presente ejemplo. Se mezclaron los secantes con la resina alquídica, resultando en las concentraciones de secante presentadas en la tabla 1.

Tabla 1: concentraciones de secante

Composición	% de Ca	% de Zr	% de Co	% de Mn	Compuesto de Mn
I	0.2	0.1		0.05	Ejemplo
II	0.2	0.1		0.05	Octoato
III			0.025	0.025	Ejemplo
IV			0.025	0.025	Octoato

Se aplicaron las diferentes pinturas con un aplicador sobre una placa de vidrio. El grosor de la capa en húmedo era de 75 µm. La temperatura de secado era de 20°C y la humedad relativa del aire, de 60% a 70%. Se monitorizó el procedimiento de secado en un grabador de tiempo de secado funcionando a 2 cm/h, con puntas de aguja de 1 mm. Se proporcionan los diferentes tiempos de secado en la tabla 2.

Tabla 2: tiempos de secado

Composición	Libre de polvo	Totalmente seco
I	5 h 20 min	12 h
II	6 h 35 min	13 h 30 min
III	3 h 20 min	8 h 15 min
IV	3 h 40 min	10 h 20 min

Aparentemente 0.025% de Mn en sólidos de resina alquídica es una cantidad suficiente o incluso óptima. Los resultados muestran una clara ventaja de la utilización del compuesto de manganeso polimérico, un resultado que se supone que surge de la copolimerización de los compuestos con la resina alquídica.

En efecto el octoato de manganeso se mantiene como una sustancia foránea en la composición final. El resultado de la combinación de manganeso-cobalto muestra tiempos de secado incluso más rápidos, en línea con los requisitos de la industria de las pinturas para sistemas alquídicos de secado al aire.

**Ejemplo 2**

El presente ejemplo ilustra la importancia de la funcionalidad básica en exceso de los polímeros.

Con el fin de mostrar dicho efecto, se repite la síntesis en el ejemplo mediante la adición de un exceso de ácidos orgánicos durante la síntesis. En este caso, el ácido orgánico seleccionado era ácido 2-etilhexanoico. Los ensayos de solubilidad acuosa son según la norma OECD 105.

- 5 Puede apreciarse que la solubilidad acuosa se incrementa con el valor ácido del polímero. Aunque todavía aceptable, se recomienda una solubilidad inferior a 50 mg/l de Mn. De acuerdo con lo anterior, resulta preferido un valor ácido inferior a 40 mg de KOH/g. Lo anterior contrasta con la técnica anterior, tal como el documento n° GB-A-1232194, que describe polímeros ácidos que contienen metal para la utilización en aplicaciones de tratamiento anticorrosión.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Compuesto de polímero para la utilización como un agente de polimerización en revestimientos, pinturas o tintas, caracterizado por que el compuesto de polímero comprende un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto de no más de 6% en peso y un peso molecular medio de no más de 2500 Da.
- 10 2. Compuesto de polímero según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de polímero comprende además unos ácidos carboxílicos mono- y dibásicos.
- 15 3. Compuesto de polímero según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que por lo menos parte de los ácidos carboxílicos dibásicos son ácidos diméricos insaturados derivados de ácidos grasos naturales.
- 20 4. Compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburo, resinas alquídicas o cualquier mezcla de las mismas.
- 25 5. Compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el cobalto es una parte integrante de un esqueleto del compuesto de polímero.
- 30 6. Compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que presenta una viscosidad de no más de 5000 cP a 20°C.
- 35 7. Compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que presenta un peso molecular medio de no más de 2000 Da.
- 40 8. Composición de secante, que comprende un compuesto de polímero, que incluye por lo menos:  
un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto de no más de 6% en peso y un peso molecular medio de no más de 2500 Da, y  
un disolvente orgánico.
- 45 9. Composición de secante según la reivindicación 8, que comprende un disolvente que incluye hexilenglicol.
- 50 10. Composición de revestimiento, que comprende: un compuesto de polímero, que incluye por lo menos:  
un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto de no más de 6% en peso y un peso molecular medio de no más de 2500 Da, y  
un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado.
- 55 11. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, caracterizada por que el contenido de cobalto es de 0.02% a 0.06% en peso del aglutinante.
- 60 12. Procedimiento para preparar un compuesto de polímero que comprende cobalto en el esqueleto caracterizado por que el procedimiento comprende:  
hacer reaccionar una materia prima portadora de cobalto con una mezcla de ácidos poli- y monocarboxílicos; y  
polimerizar el producto de reacción con un isocianato polifuncional.
- 65 13. Método de curado de una composición de revestimiento a base de polímero, comprendiendo el método:  
proporcionar un compuesto de polímero, que incluye por lo menos:  
un polímero uretanizado portador de cobalto que presenta un contenido de cobalto de no más de 6% en peso y un peso molecular medio de no más de 2500 Da;  
mezclar el compuesto de polímero con un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado; y secar la mezcla del compuesto de polímero y el aglutinante.
14. Utilización del compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como catalizador de curado en una composición de revestimiento a base de polímero.

15. Utilización del compuesto de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como un catalizador de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados en la que el compuesto de polímero es un polímero uretanizado portador de cobalto.