

SISTEMA DE AGENTES SECANTE Y ANTIPIEL PARA UNA COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO

[001] La presente invención se refiere a un sistema de agentes secante y antipiel para una composición de recubrimiento. En particular, la presente invención se refiere a un sistema de agentes secante y antipiel para recubrimientos de aglutinante de secado oxidativo. La presente invención también se extiende a una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel, y a un sustrato recubierto con un recubrimiento derivable de la composición de recubrimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[002] Las resinas alquídicas autooxidables son polímeros aglutinantes de larga tradición para composiciones de recubrimiento filmógenas reconocidas por sus propiedades estéticas, su baja tensión superficial (que permite la humectación y adhesión sobre una amplia variedad de sustratos y facilita la humectación de pigmentos), su aplicabilidad mediante diversas técnicas y su rentabilidad. Debido a estas propiedades, las resinas alquídicas son los aglutinantes de secado al aire más utilizados en las composiciones de recubrimiento. Las resinas alquídicas autooxidables comprenden ácidos grasos o aceites insaturados secantes o semisecantes, que se injertan químicamente en la espina dorsal del poliéster compuesto de polioles y ácidos policarboxílicos. Cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato, el proceso de secado se inicia por evaporación del solvente y las cadenas laterales de ácidos grasos insaturados del aglutinante sufren autooxidación y posteriormente forman enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas dando lugar a una película sólida y coherentemente seca. El proceso de secado de las resinas alquídicas autooxidables tiene lugar en presencia de oxígeno en condiciones de secado ambiente o forzado, por lo que la presencia de oxígeno es esencial. El tiempo de secado de estas composiciones depende de la concentración y el tipo de aceite insaturado o ácidos grasos utilizados para preparar la resina. La

autooxidación y la reticulación de las cadenas laterales de aceites insaturados/ácidos grasos pueden producirse sin ayuda, pero el tiempo de secado suele ser inaceptablemente largo para muchas aplicaciones prácticas. El curado se acelera considerablemente mediante la adición de un catalizador de secado metálico, comúnmente denominado "secante" o "secante".

[003] Estas sales metálicas, que contienen metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición, afectan a la autooxidación del aglutinante con el aire y/o catalizan la reticulación de las moléculas insaturadas. En consecuencia, el tiempo de secado puede reducirse de días a horas. Por lo tanto, la presencia de secantes eficaces es esencial para el secado de composiciones de recubrimiento de secado al aire.

[004] Estos agentes secantes catalíticos del aceite suelen dividirse en tres clases principales de acuerdo con su actividad catalítica: secantes primarios, que poseen toda una actividad catalítica significativa, secantes de coordinación, que favorecen el proceso de formación de la película tendiendo puentes entre dos o varias cadenas poliméricas, y secantes secundarios, que tienen un efecto catalítico escaso o nulo cuando se utilizan por sí solos, pero ayudan al proceso de secado activando el metal del secante primario.

[005] Ejemplos de sales secantes primarias conocidas incluyen carboxilatos de metales de transición como cobalto, cobre, hierro, manganeso y vanadio, que tienen al menos dos estados de valencia accesibles. En el proceso de curado radical, la descomposición de los peróxidos de ácidos grasos catalizada por iones metálicos genera radicales óxido de ácidos grasos y radicales peróxido de ácidos grasos. En este proceso, el catalizador metálico se convierte recurrentemente del estado de oxidación inferior al superior y viceversa.

[006] Los secantes primarios a base de cobalto son los más utilizados por su rendimiento sin fallos a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a la sospecha de carcinogenicidad de los carboxilatos de cobalto, se desea encontrar compuestos secantes alternativos que muestren un rendimiento de secado igual o incluso mejor

que el de los secantes de cobalto. La inminente reclasificación del cobalto metálico y de los carboxilatos de cobalto como materiales cancerígenos de Clase 1B ha acelerado el deseo y el desarrollo de secantes metálicos sin cobalto para las alquídicas.

[007] Se han desarrollado agentes secantes primarios basados en complejos de ligando-hierro que contienen ligandos donantes de nitrógeno tetradentados, pentadentados o hexadentados como alternativas a los agentes secantes basados en cobalto para resinas alquídicas de secado al aire. Estos agentes secantes primarios a base de hierro han demostrado un mejor comportamiento de secado en condiciones ambientales, así como una mayor blancura inicial y una menor tendencia al amarilleamiento en comparación con otras tecnologías. Sin embargo, la actividad catalítica de estos secantes puede ser difícil de controlar, lo que conduce a una formación inoportuna de la piel y, como tal, a composiciones de recubrimiento con estabilidades de almacenamiento disminuidas.

[008] Una composición líquida de recubrimiento que contenga resinas en función de ácidos grasos insaturados y secantes metálicos, al exponerse al aire, se convertirá rápidamente en una matriz polimérica secante. Para la formación de piel superficial en recubrimientos de secado al aire mediante procesos de polimerización oxidativa se requiere oxígeno. Incluso en un recipiente cerrado, en el que el espacio libre entre la superficie del producto y la tapa cerrada es suficientemente grande, se formará una piel dura parecida al caucho en la superficie del material de recubrimiento líquido. La formación de pieles en el recipiente de pintura durante el almacenamiento provoca la pérdida de calidad y cantidad del producto de recubrimiento. Retirar la piel es incómodo y lleva mucho tiempo, y supone desperdiciar una cantidad considerable de pintura. Además, la concentración de secantes que se encuentra en la piel es desproporcionada y su eliminación provocará una prolongación del tiempo de secado del material de recubrimiento restante.

[009] Para evitar el secado oxidativo prematuro que provoca la formación de

piel de la pintura alquídica, y para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento, se incluyen agentes antipiel en las fórmulas de recubrimiento. Se sabe que las oximas, y en particular la metil etil cetoxima (MEKO), reducen considerablemente la formación de piel, sobre todo en formulaciones alquídicas que contienen secantes a base de cobalto. Aunque el mecanismo asociado a la acción antipiel de las oximas aún no se acepta unánimemente, la hipótesis predominante se refiere a la asociación de la oxima a los sitios de coordinación libres del carboxilato metálico, suprimiendo así la actividad del catalizador. Durante el almacenamiento en un recipiente cerrado, el complejo metal débil - oxima permanecerá intacto. Sin embargo, una vez abierta la lata para aplicar la pintura, el complejo se disociará y la oxima, relativamente volátil, se liberará a la atmósfera circundante.

[0010] Sin embargo, se ha expresado preocupación por la toxicidad del MEKO. Esta sustancia ha sido identificada como sensibilizante cutáneo y presunto carcinógeno y recientemente se ha adoptado una propuesta para revisar la clasificación armonizada del MEKO de la categoría 2 de carcinógenos a la categoría 1B, más severa. Además, la Comisión Alemana de Sustancias Peligrosas ha reducido el Límite de Exposición Profesional (OEL) para MEKO a un nivel de sólo 0,3 ppm. Los agentes antipiel alternativos, tal como los antioxidantes y las oximas de mayor peso molecular y menor presión parcial de vapor, son alternativas inadecuadas. La concentración de antioxidantes requerida en una formulación para ser eficaz como agente antipiel provoca un retraso sustancial del secado. El mismo efecto secundario se observa en el caso de las oximas de alto punto de ebullición.

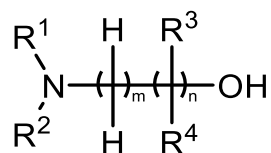
BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

[0011] De acuerdo con la presente invención se proporciona un sistema de agentes secante y antipiel para una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo que comprende:

a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;

b. un agente antipiel que comprende

i. una alcanolamina de la Fórmula (I)



en donde cada R¹ y R² representan independientemente hidrógeno, un alquilo, un alquenoilo, un arilo o un arilalquilo;

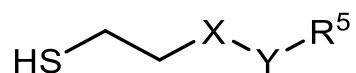
en donde cada R³ y R⁴ representan independientemente hidrógeno, o un alquilo;

en donde m representa 0 o 1;

en donde n representa un número entero de 1 a 10; y

ii. (A) y/o (B)

en donde (A) es un mercaptano de la Fórmula (II)

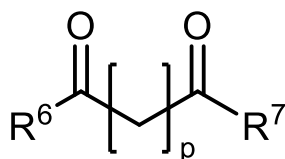


en donde R⁵ representa un alquilo o un arilalquilo;

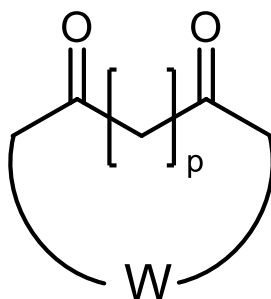
en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo;

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno; y

en donde (B) es una dicetona de la Fórmula (III)



o una dicetona de la Fórmula (IV)



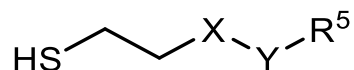
donde p representa 0, 1 o 2;

en donde cada uno de R^6 y R^7 representan independientemente un alquilo, un arilo o un arilalquilo; y

en donde W representa un grupo alquileo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un alquilo, -OH y un halógeno.

[0012] También se proporciona un sistema de agentes secante y antipiel para una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo que comprende:

- a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- b. un agente antipiel que comprenda un mercaptano de la Fórmula (II)



en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

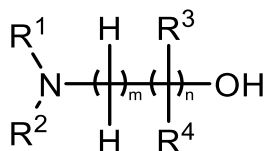
en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno.

[0013] También se proporciona una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante de secado oxidativo y los sistemas de agentes secante y antipiel divulgados en la presente.

[0014] También se proporciona un sustrato que tiene recubrimiento en al menos una porción recubierta de este, en donde el recubrimiento deriva de una composición de recubrimiento divulgados en la presente.

[0015] También se proporciona un método de prevención o mitigación de la formación de piel en una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo, el método comprende el uso de un sistema de agentes secante y antipiel que comprende:

- a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- b. un agente antipiel que comprende
- i. una alcanolamina de la Fórmula (I)



en donde cada R¹ y R² representan independientemente hidrógeno, un alquilo, un alqueno, un arilo o un arilalquilo;

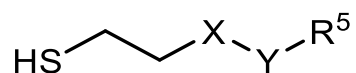
en donde cada R³ y R⁴ representan independientemente hidrógeno, o un alquilo;

en donde m representa 0 o 1;

en donde n representa un número entero de 1 a 10; y

- ii. (A) y/o (B)

en donde (A) es un mercaptano de la Fórmula (II)

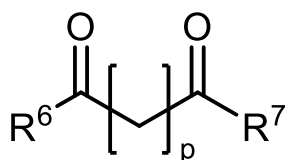


en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

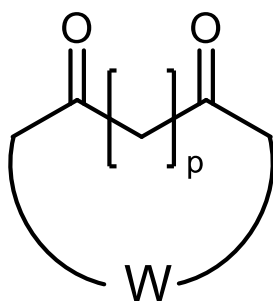
en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo;

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno; y

en donde (B) es una dicetona de la Fórmula (III)



o una dicetona de la Fórmula (IV)



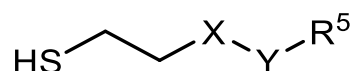
donde p representa 0, 1 o 2;

en donde cada uno de R^6 y R^7 representan independientemente un alquilo, un arilo o un arilalquilo; y

en donde W representa un grupo alquilenos, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un alquilo, -OH y un halógeno.

[0016] También se proporciona un método de prevención o mitigación de la formación de piel en una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo, el método comprende el uso de un sistema de agentes secante y antipiel que comprende:

- a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- b. un agente antipiel que comprenda un mercaptano de la Fórmula (II)



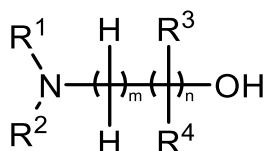
en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno.

[0017] También se proporciona el uso de un sistema de agentes secante y antipiel que comprende:

- a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- b. un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I)



en donde cada R^1 y R^2 representan independientemente hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un arilo o un arilalquilo;

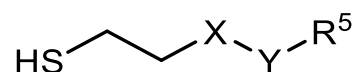
en donde cada R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno, o un alquilo;

en donde m representa 0 o 1; y

en donde n representa un número entero de 1 a 10; y

ii. (A) y/o (B)

en donde (A) es un mercaptano de la Fórmula (II)

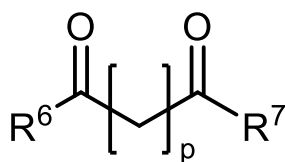


en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

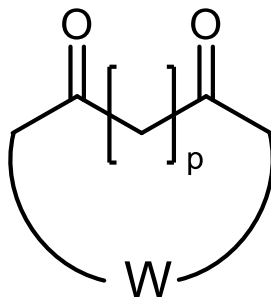
en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno; y

en donde (B) es una dicetona de la Fórmula (III)



o una dicetona de la Fórmula (IV)



donde p representa 0, 1 o 2; y

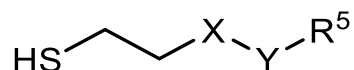
en donde cada uno de R^6 y R^7 representan independientemente un alquilo, un arilo o un arilalquilo; y

en donde W representa un grupo alquileo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un alquilo, -OH y un halógeno;

para prevenir o mitigar la formación de piel en una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo.

[0018] También se proporciona el uso de un sistema de agentes secante y antipiel que comprende:

- a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- b. un agente antipiel que comprenda un mercaptano de la Fórmula (II)



en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno,

para prevenir o mitigar la formación de piel en una composición de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo.

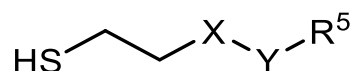
[0019] El agente secante y antipiel de la presente invención es adecuado para su uso en una composición de recubrimiento de un componente (1 K).

[0020] En consecuencia, se proporciona una composición de recubrimiento

que comprende:

a. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;

b. un agente antipiel que comprenda un mercaptano de la Fórmula (II)



en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno,

en donde la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento de un componente (1 K).

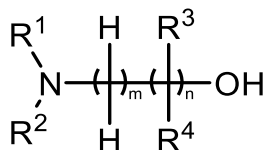
[0021] También se proporciona una composición de recubrimiento que comprende:

aa. un aglutinante de secado oxidativo

a. agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;

b. un agente antipiel que comprende

i. una alcanolamina de la Fórmula (I)



en donde cada R^1 y R^2 representan independientemente hidrógeno, un alquilo,

un alquenilo, un arilo o un arilalquilo;

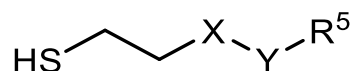
en donde cada R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno, o un alquilo;

en donde m representa 0 o 1; y

en donde n representa un número entero de 1 a 10; y

ii. (A) y/o (B)

en donde (A) es un mercaptano de la Fórmula (II)

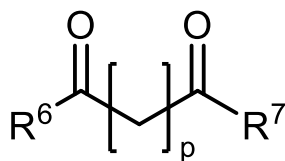


en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

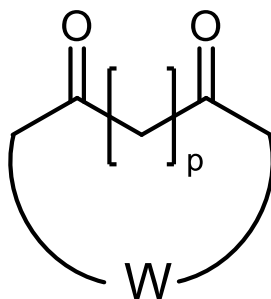
en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno; y

en donde (B) es una dicetona de la Fórmula (III)



o una dicetona de la Fórmula (IV)



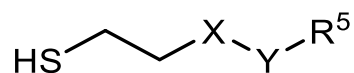
donde p representa 0, 1 o 2; y

en donde cada uno de R^6 y R^7 representan independientemente un alquilo, un arilo o un arilalquilo; y

en donde W representa un grupo alquileo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un alquilo, -OH y un halógeno.

[0022] También se proporciona una composición de recubrimiento que comprende:

- aa. un aglutinante de secado oxidativo
- b. un agente secante que comprenda un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso;
- c. un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (II)



en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo;

en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0023] Al describir las composiciones de la divulgación, los términos utilizados deben interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que el contexto indique lo contrario.

[0024] Como se usa en la presente, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números, tales como aquellos que expresan valores, rangos, cantidades o porcentajes, se pueden leer como precedidos por la expresión "alrededor de", incluso si esta expresión no aparece expresamente. Además, la recitación de rangos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, las fracciones subsumidas dentro de ese rango (por ejemplo, de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se hace referencia, por ejemplo, a varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia, por ejemplo, a medidas). La enumeración de puntos finales también incluye los valores de los puntos finales en sí mismos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier rango numérico indicado en la presente pretende incluir todos los subrangos incluidos en este.

[0025] Como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen las referencias tanto en singular como en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "un agente secante" significa un agente secante o más de un agente secante. A modo de ejemplo, "un agente antipiel" significa un agente antipiel o más de un agente antipiel. Las referencias a un número cuando se usan en conjunción con el lenguaje que comprende incluyen composiciones que comprenden dicho número o más que dicho número. Las referencias a un número cuando se usan en conjunción con el lenguaje que comprende incluyen composiciones que comprenden dicho número o más que tal número.

[0026] La expresión "que comprende" y el término "comprende" como se usan en la presente son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene",

y son inclusivos o abiertos y no excluyen otros miembros, elementos o etapas de método no mencionados adicionales. De manera adicional, aunque la presente invención se describió como "que comprende", las composiciones de recubrimiento detalladas en la presente también se pueden describir como que "consisten esencialmente en" o que "consisten en".

[0027] Como se usa en la presente, la expresión "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que cualquiera de los elementos enumerados se puede emplear por sí mismo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados. Por ejemplo, si una lista se describe como compuesta por los grupos A, B y/o C, la lista puede estar compuesta por A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en combinación, B y C en combinación; o A, B y C en combinación.

[0028] El término "alrededor de", tal como se utiliza en la presente al referirse a un valor medible como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similares, indica que un valor incluye la desviación estándar de error para el dispositivo o método que se emplea para determinar el valor. El término "alrededor de" abarca variaciones de $\pm 10\%$ o menos, $\pm 5\%$ o menos, o $\pm 0,1\%$ o menos del valor especificado, en la medida en que tales variaciones sean apropiadas para la divulgación. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "alrededor de" también se divulga de forma específica.

[0029] A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación, incluidos los términos técnicos y científicos, tienen el significado que les otorga habitualmente una persona del oficio de nivel medio al cual pertenece la divulgación. A modo de orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos utilizados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente divulgación. Todas las publicaciones a las que se hace referencia en la presente se incorporan a esta por remisión.

[0030] Siempre que en la presente se utilice el término "sustituido", se

pretende indicar que uno o más átomos de hidrógenos del átomo indicado en la expresión que utiliza "sustituido" se sustituyen por una selección del grupo indicado, siempre que no se supere la valencia normal del átomo indicado y que la sustitución dé lugar a un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto lo suficientemente robusto como para sobrevivir al aislamiento de una mezcla de reacción. Cuando se utiliza el término "opcionalmente sustituido" al principio de una lista de especies químicas, se quiere indicar que todas las especies de la lista que pueden ser sustituidas pueden ser sustituidas opcionalmente; es decir, no se quiere decir que sólo la primera especie mencionada en la lista pueda ser sustituida opcionalmente. El término opcionalmente sustituido cuando se utiliza en la presente significa no sustituido o sustituido con un grupo adecuado.

[0031] Cuando los grupos pueden estar sustituidos, los sustituyentes pueden seleccionarse de, entre otros, por ejemplo, el grupo que comprende halógeno, alquilo, haloalquilo, haloalquiloxi, hidroxilo, hidroxialquilo, amino, aminoalquilo, carboxilo, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, un grupo éter, un grupo sililo, un grupo silil éter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituido.

[0032] A efectos de la presente divulgación, un grupo alifático es una porción de hidrocarburo que puede ser de cadena recta o ramificada y puede estar completamente saturada o contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromática. El término "insaturado" significa una porción que tiene uno o más enlaces dobles y/o triples. Por lo tanto, se pretende que el término "alifático" abarque grupos alquilo, alquenilo o alquinilo, y combinaciones de estos.

[0033] El término "hidroxilo" o "hidroxi" como se usa en la presente hace referencia al grupo -OH.

[0034] El término "carboxi" o "carboxilo" como se usa en la presente, se refiere al grupo -C(=O)OH .

[0035] El término "alq" o "alquilo", como se usa en la presente a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales hidrocarburo saturados que son porciones lineales, ramificadas, cíclicas o policíclicas o combinaciones de estas y que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 1 a 10 átomos de carbono, tal como de 1 a 8 átomos de carbono, tal como de 1 a 6 átomos de carbono o incluso de 1 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden sustituirse opcionalmente con un cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$, $C(S)NR^{25}R^{26}$, arilo o Het, en donde cada uno de R^{19} a R^{27} representa independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, 2-metilbutilo, pentilo, isoamilo, hexilo, ciclohexilo, 3-metilpentilo, octilo y similares. Como se usa en la presente, el término "alquilenio" hace referencia a un grupo alquilo radical bivalente como se definió anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquilo, tal como metilo que se representaría como $-CH_3$, se convierte en metileno, $-CH_2-$, cuando se representa como un alquilenio. Otros grupos alquilenio deberían entenderse de la misma manera.

[0036] El término "alquenilo", como se usa en la presente, se refiere a radicales hidrocarburo que tienen, tal como hasta 4, enlaces dobles, que son porciones lineales, ramificadas, cíclicas o policíclicas o combinaciones de estas y que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, tal como de 2 a 10 átomos de carbono, tal como de 2 a 8 átomos de carbono, tal como de 2 a 6 átomos de carbono o incluso de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden sustituirse opcionalmente con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{27} , $C(O)SR^{27}$, $C(S)NR^{25}R^{26}$ o arilo, en donde cada uno de R^{19} a R^{27} representa independientemente hidrógeno, arilo o alquilo, y/o pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de grupos alquenilo que incluyen vinilo, alilo, isopropenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, 1-propenilo, 2-butenilo, 2-

metil-2-butenilo, isoprenilo, farnesilo, geranilo, geranilgeranilo y similares. Como se usa en la presente, el término "alquenileno" hace referencia a un grupo alquenilo radical bivalente como se definió anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquenilo, tal como etenilo que se representaría como $-\text{CH}=\text{CH}_2$, se convierte en etenileno, $-\text{CH}=\text{CH}-$, cuando se representa como un alquenileno. Otros grupos alquenileno deberían entenderse de la misma manera.

[0037] El término "alquinilo", como se usa en la presente, se refiere a radicales hidrocarburo que tienen, tal como hasta 4, enlaces triples, que son porciones lineales, ramificadas, cíclicas o policíclicas o combinaciones de estas y que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, tal como de 2 a 10 átomos de carbono, tal como de 2 a 8 átomos de carbono, tal como de 2 a 6 átomos de carbono o incluso de 2 a 4 átomos de carbono. Estos radicales pueden sustituirse opcionalmente con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} , C(O)SR^{27} , $\text{C(S)NR}^{25}\text{R}^{26}$ o arilo, en donde cada uno de R^{19} a R^{27} representa independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsiloxano. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de radicales alquinilo que incluyen etenilo, propinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo y similares. Como se usa en la presente, el término "alquinileno" hace referencia a un grupo alquinilo radical bivalente como se definió anteriormente. Por ejemplo, un grupo alquinilo, tal como etenilo que se representaría como $-\text{C}\equiv\text{CH}$, se convierte en etinileno, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, cuando se representa como un alquinileno. Otros grupos alquinileno deben entenderse de la misma manera.

[0038] Como se usa en la presente, el término "arilo" hace referencia a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante la remoción de un hidrógeno, e incluye cualquier anillo de carbono monocíclico, bicíclico o policíclico de hasta 7 miembros en cada anillo, en donde al menos un anillo es aromático. Estos radicales pueden sustituirse opcionalmente con un hidroxilo, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, OR^{19} , OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$, $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$, SR^{27} , C(O)SR^{27} ,

$C(S)NR^{25}R^{26}$ o arilo, en donde R^{19} a R^{27} representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo o alquilo inferior, y/o pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio. Los ejemplos de tales radicales pueden seleccionarse independientemente de fenilo, p-tolilo, 4-metoxifenilo, 4-(ter-butoxi)fenilo, 3-metil-4-metoxifenilo, 4-fluorofenilo, 4-clorofenilo, 3-nitrofenilo, 3-aminofenilo, 3-acetamidofenilo, 4-acetamidofenilo, 2-metil-3-acetamidofenilo, 2-metil-3-aminofenilo, 3-metil-4-aminofenilo, 2-amino-3-metilfenilo, 2,4-dimetil-3-aminofenilo, 4-hidroxifenilo, 3-metil-4-hidroxifenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 3-amino-1-naftilo, 2-metil-3-amino-1-naftilo, 6-amino-2-naftilo, 4,6-dimetoxi-2-naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, bifenilo, fenantrilo, antrilo o acenaftilo y similares. Como se usa en la presente, el término "arileno" hace referencia a un grupo arilo radical bivalente como se definió anteriormente. Por ejemplo, un grupo arilo, tal como fenilo que se representaría como $-Ph$, se convierte en fenileno, $-Ph-$, cuando se representa como un arileno. Otros grupos arileno deberían entenderse de la misma manera.

[0039] Cuando el término "alquilo" se utiliza como sufijo a continuación de otro término, como en "hidroxialquilo", se entiende que se refiere a un grupo alquilo, tal como se ha definido anteriormente, sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del otro grupo específicamente denominado, también tal como se define en la presente. El término "hidroxialquilo" se refiere por tanto a un grupo $-R^{13}-OH$ en donde R^{13} es alquilenos tal como se define en la presente. El término "alcoxi" o "alcoilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la fórmula $-OR^{14}$, en donde R^{14} es alquilo, tal como se ha definido anteriormente.

[0040] Para evitar dudas, la referencia a alquilo, alquilenos, alquilenos, arilo o aralquilo en grupos compuestos en la presente debería interpretarse de la misma manera, por ejemplo, la referencia a alquilo en aminoalquilo o alc en alcóxido debería interpretarse como alc o alquilo ya mencionados, etc.

[0041] Cuando se utiliza el sufijo "eno" junto con un grupo químico, por ejemplo "alquilenos", se entiende que el grupo definido en la presente tiene dos puntos de unión con otros grupos. Como se utiliza en la presente, el término " C_1 -

alquilenos", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a grupos C₁₋₁₂alquilo que son divalentes, es decir, con dos puntos de unión a otros dos grupos. Los grupos alquilenos pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica en la presente. Ejemplos no limitativos de grupos alquilenos incluyen metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂-CH₂-), metilmetileno (-CH(CH₃)-), 1-metil-etileno (-CH(CH₃)-CH₂-), n-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilpropileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), 3-metilpropileno (-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-), n-butileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilbutileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-), 4-metilbutileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-), pentileno y sus isómeros de cadena, hexileno y sus isómeros de cadena, heptileno y sus isómeros de cadena, octileno y sus isómeros de cadena, nonileno y sus isómeros de cadena, decileno y sus isómeros de cadena, undecileno y sus isómeros de cadena, dodecileno y sus isómeros de cadena. Como se ha expuesto anteriormente en relación con los términos "heteroalquilo", "heteroalquenilo" y "heteroalquinilo", los términos "heteroalquilenos", "heteroalquenilenos" y "heteroalquinilenos" se refieren *mutatis mutandis* a un grupo alquilenos, alquenilenos o alquinilenos que contiene uno o más átomos de S, N, O, P o Si.

[0042] El término "amino" se refiere al grupo -NH₂.

[0043] El término "éter" incluye tanto monoéteres como poliéteres y se refiere a grupos que tienen una cadena que contiene carbono y oxígeno y cada una de estas unidades comprende preferentemente de 1 a 12 carbonos por cada átomo de oxígeno. Algunos ejemplos son los éteres de dimetilo, de dietilo y de dipropilo, el óxido de polietileno, el óxido de polipropileno, el polietilenglicol y el óxido de polibutileno.

[0044] El término "halo" o "halógeno", como grupo o parte de un grupo, es genérico para fluoro, cloro, bromo y yodo, preferentemente para F, Cl, Br e I, con mayor preferencia para F, Cl y Br. Por ejemplo, el término "haloalquilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo con el significado definido anteriormente, en donde uno o más hidrógenos se sustituyen por uno o más halógenos como se define anteriormente.

[0045] El término "cicloalquilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo cíclico, que es un grupo hidrocarbilo monovalente y saturado que tiene 1 o más estructuras cíclicas, y que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 9 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 6 átomos de carbono. "Cicloalquilo" incluye todos los grupos de hidrocarburos saturados que contengan 1 o más anillos, incluidos los grupos monocíclicos o bicíclicos. Los anillos adicionales de los cicloalquilos multianillos pueden estar fusionados, en puente y/o unidos a través de uno o más átomos de espiro. Cuando en la presente se utiliza un subíndice a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere la cantidad de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. Por ejemplo, el término "C₃₋₆cicloalquilo", un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo. Cuando se utiliza el sufijo "eno" junto con un grupo cicloalquilo, es decir, cicloalquileno, se entiende que el grupo cicloalquilo definido en la presente tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos.

[0046] La expresión "complejo de ligando-hierro" o "complejo de ligando-manganeso" se refiere a un complejo de ligando-hierro o a un complejo de ligando-manganeso que comprende un ligando que actúa como donante de un par de electrones solitarios para formar un complejo de coordinación, lo cual aumenta la estabilidad del material que contiene iones de manganeso o hierro en la composición.

[0047] La expresión "sistema de agentes secante y antipiel" se refiere a una composición que comprende un agente secante y un agente antipiel. Los presentes inventores han descubierto que los sistemas de agentes secante y antipiel de la invención en composiciones a base de aglutinantes autooxidables mejoran los tiempos de secado de la composición, al mismo tiempo que proporcionan periodos prolongados sin formación de piel.

[0048] El término "secante" se refiere a compuestos organometálicos que son solubles en solventes orgánicos y aglutinantes. Estos se agregan a aceites insaturados y aglutinantes para reducir sustancialmente sus tiempos de curación, es decir, la transición de sus películas líquidas a la fase sólida. Los secantes están disponibles tanto en forma sólida como en forma de solución (agentes secantes). Los solventes adecuados son solventes orgánicos, ésteres de ácidos grasos y solventes oxigenados como éteres de glicol. Los secantes están presentes en cantidades expresadas como porcentaje en peso del átomo metálico en función del peso de los sólidos aglutinantes (o resina), a menos que se indique lo contrario.

[0049] Como se usa en la presente, la expresión "sustancialmente libre" significa que el material en cuestión está presente en la composición como una impureza incidental o no está presente en lo absoluto. En otras palabras, el material no afecta a las propiedades de la composición. Como se usa en la presente, la expresión "completamente libre" significa que el material en cuestión no está presente en lo absoluto en la composición.

[0050] A continuación, se establecen las características adecuadas del sistema de agentes secante y antipiel de la divulgación.

SISTEMA DE AGENTES SECANTE Y ANTIPIEL

[0051] El agente secante comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso. El complejo de ligando-hierro y/o el complejo de ligando-manganeso puede estar sustancialmente libre de cobalto.

[0052] El agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso puede comprender un agente secante primario. El agente secante primario puede estar sustancialmente libre de cobalto.

[0053] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender menos de 0,001 % en peso de cobalto, tal como menos de 0,0001 % en peso de cobalto, tal como menos de 0,00001, 0,000001 o 0,0000001 % en peso de cobalto, en función

del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. El agente secante que comprende un agente secante primario o un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso puede estar completamente libre de cobalto.

[0054] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender un secante adicional que comprenda una sal orgánica de uno o más de los siguientes elementos: manganeso, cerio, circonio y calcio.

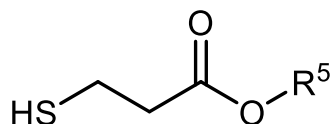
[0055] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender un secante adicional que comprende una sal orgánica de manganeso y/o cerio.

[0056] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I)
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II).

[0057] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (V):



en donde R⁵ representa un alquilo o un arilalquilo

[0058] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0059] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V); y
 - iii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0060] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a. un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro y/o un complejo de ligando-manganeso; y
- b. un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V)

[0061] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o un mercaptano de la Fórmula (V).

[0062] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0063] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro o un complejo de ligando-manganeso; y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V); y
 - iii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0064] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender:

a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro o un complejo de ligando-manganeso;

b) un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V)

[0065] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender:

a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro; y

b) un agente antipiel que comprende

i. una alcanolamina de la Fórmula (I)

ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o un mercaptano de la Fórmula (V).

[0066] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender:

a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro; y

b) un agente antipiel que comprende

i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y

ii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0067] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender:

a) Un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro; y

b) un agente antipiel que comprende

i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y

- ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V); y
- iii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0068] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-hierro;
- b) un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V)

[0069] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-manganeso;
- y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I)
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o un mercaptano de la Fórmula (V).

[0070] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-manganeso;
- y
- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0071] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) Un agente secante que comprende un complejo de ligando-manganeso; y

- b) un agente antipiel que comprende
 - i. una alcanolamina de la Fórmula (I); y
 - ii. un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V); y
 - iii. una dicetona de la Fórmula (III) o una dicetona de la Fórmula (IV).

[0072] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender:

- a) un agente secante que comprende un complejo de ligando-manganeso;
- b) un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V).

AGENTES SECANTES PRIMARIOS

[0073] Los complejos de ligando-hierro y/o ligando-manganeso pueden ser agentes secantes primarios.

[0074] Los agentes secantes primarios definidos anteriormente pueden favorecer el curado (o la polimerización oxidativa) de una resina autooxidable. Los agentes secantes primarios definidos anteriormente pueden reducir el tiempo de secado o curado de la resina alquídica.

[0075] El hierro y/o el manganeso pueden tener al menos dos estados de valencia accesibles. El agente secante primario puede seleccionarse entre un complejo de ligando-manganeso y/o un complejo de ligando-hierro. Tales complejos de ligando-manganeso y/o ligando-hierro pueden comprender una sal de un anión orgánico o inorgánico (y mezclas de estos). Ejemplos de aniones orgánicos adecuados para formar las sales incluyen carboxilatos (por ejemplo, octoatos, naftenatos, neodecanoatos, linoleatos y tallatos) y β -dicetonatos (por ejemplo, acetilacetatonatos, benzoilacetonas y dibenzoilmetanos). El agente secante primario puede comprender un complejo de una sal orgánica o inorgánica de un ion manganeso y/o de un ion hierro y un ligando nitrogenado bidentado, tridentado,

tetradentado, pentadentado o hexadentado. Los aniones inorgánicos adecuados para formar las sales incluyen fosfatos y haluros (por ejemplo cloruros o bromuros).

[0076] Los complejos de ligando-hierro y/o ligando-manganeso adecuados pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos u obtenerse en el comercio. Un ejemplo de agente secante primario adecuado disponible en el comercio que comprende un complejo de ligando-manganeso incluyen Nuodex® Drycoat (Venator). Un ejemplo de agente secante primario adecuado disponible en el comercio que comprende un complejo de ligando-hierro incluyen Borchhi® OXY-Coat (Borchers).

[0077] El porcentaje de manganeso y/o hierro en la composición de recubrimiento puede depender del tipo de aglutinante de secado oxidativo utilizado en la composición de recubrimiento.

[0078] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,07 % en peso o más de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0079] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,07 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,06 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0080] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender al menos 0,00007 % en peso, tal como al menos 0,000075 % en peso, tal como al menos 0,00008 % en peso, tal como al menos 0,000085 % en peso, tal como al menos 0,00009 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 0,07 % en peso, tal como hasta 0,065 % en peso,

tal como hasta 0,06 % en peso, tal como hasta 0,055 % en peso, tal como hasta 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,07 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,000075 a 0,07 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,065 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,06 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,055 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00008 a 0,07 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,000085 a 0,07 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,065 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,06 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,055 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00009 a 0,07 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,05 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0081] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00025 a 0,06 % en peso, tal como de 0,000255 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00026 a 0,05 % en peso, tal como de

0,000265 a 0,045 % en peso, tal como de 0,00027 a 0,04 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0082] Una composición que comprende el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 1 % en peso de manganeso y/o hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0083] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,00475 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0084] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0085] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender al menos 0,00007 % en peso, tal como al menos 0,000075 % en peso, tal como al menos 0,00008 % en peso, tal como al menos 0,000085 % en peso, tal como al menos 0,00009 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 0,00475 % en peso, tal como hasta 0,0047 % en peso, tal como hasta 0,00465 % en peso, tal como hasta 0,0046 % en peso, tal como hasta 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00007 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,00007 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y

antipiel puede comprender de 0,000075 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,000075 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00008 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,00008 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,000085 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,000085 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00009 a 0,00475 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,0047 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,00465 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,0046 % en peso, tal como de 0,00009 a 0,00455 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0086] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00025 a 0,0022 % en peso, tal como de 0,000255 a 0,0021 % en peso, tal como de 0,00026 a 0,0020 % en peso, tal como de 0,000265 a 0,0019 % en peso, tal como de 0,00027 a 0,0018 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0087] Una composición que comprende el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 1 % en peso de hierro en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0088] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,0008 a 0,07 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0089] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,0008 a 0,07 % en peso, tal como de 0,00085 a 0,065 % en peso, tal como de 0,0009 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00095 a 0,055 % en peso, tal como de 0,001 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0090] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender al menos 0,0008 % en peso, tal como al menos 0,00085 % en peso, tal como al menos 0,0009 % en peso, tal como al menos 0,00095 % en peso, tal como al menos 0,001 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 0,07 % en peso, tal como hasta 0,065 % en peso, tal como hasta 0,06 % en peso, tal como hasta 0,055 % en peso, tal como hasta 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,0008 a 0,07 % en peso, tal como de 0,0008 a 0,065 % en peso, tal como de 0,0008 a 0,06 % en peso, tal como de 0,0008 a 0,055 % en peso, tal como de 0,0008 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00085 a 0,07 % en peso, tal como de 0,00085 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00085 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00085 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00085 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,0009 a 0,07 % en peso, tal como de 0,0009 a 0,065 % en peso, tal como de 0,0009 a 0,06 % en peso, tal como de 0,0009 a 0,055 % en peso, tal como de 0,0009 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,00095 a 0,07 % en peso, tal como de

0,00095 a 0,065 % en peso, tal como de 0,00095 a 0,06 % en peso, tal como de 0,00095 a 0,055 % en peso, tal como de 0,00095 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,001 a 0,07 % en peso, tal como de 0,001 a 0,065 % en peso, tal como de 0,001 a 0,06 % en peso, tal como de 0,001 a 0,055 % en peso, tal como de 0,001 a 0,05 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

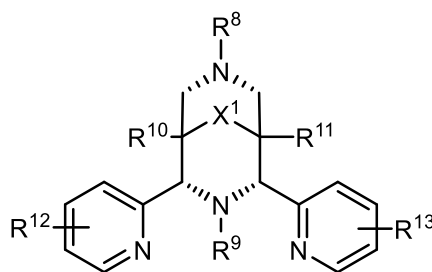
[0091] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,0016 a 0,024 % en peso, tal como de 0,0017 a 0,023 % en peso, tal como de 0,0018 a 0,022 % en peso, tal como de 0,0019 a 0,021 % en peso, tal como de 0,002 a 0,020 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

[0092] Una composición que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender hasta 1 % en peso de manganeso en función del peso sólido total del aglutinante de secado oxidativo.

Complejo de ligando-hierro

[0093] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender un agente secante primario que comprende un complejo de ligando-hierro, que puede comprender hierro y un ligando donante de nitrógeno. El ligando donante de nitrógeno puede comprender ligandos donantes de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados. Por ejemplo, seleccionados del grupo que comprende ligandos donantes de nitrógeno tetradentados, pentadentados y hexadentados.

[0094] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-hierro pueden comprender un ligando donante de nitrógeno de acuerdo con la Fórmula (VI):



(VI)

en donde R^8 y R^9 representan cada uno independientemente un alquilo, un arilo o un grupo que contiene heteroátomos (por ejemplo, N, O o S) capaces de coordinarse con el metal de Fe;

en donde R^{10} y R^{11} representan cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo, un arilo, un alquilarilo, un éter, un heteroarilo, un alquilaminoalquilo, un heteroarilalquilo, o un grupo éster;

en donde R^{12} y R^{13} representan cada uno independientemente hidrógeno, un halógeno, OH, un alcoxi, una amida, una amina o un aminoalquilo; y

en donde X^1 representa un carbonilo o un alquileo.

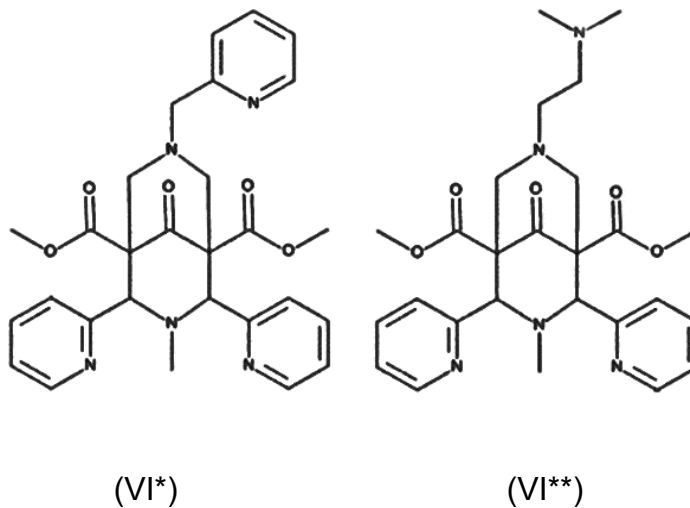
R^8 o R^9 pueden estar sustituidos independientemente con uno o más sustituyentes, cada uno de los cuales representa independientemente un grupo alquilo, arilo y/o alquilarilo.

R^8 y R^9 pueden representar cada uno independientemente heteroarilo, heteroarilalquilo, alquilaminoalquilo; en donde el heteroarilo puede seleccionarse del grupo que consiste en piridilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, bencimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo, tal como piridin-2-ilo.

R^{10} y R^{11} pueden representar cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo o un grupo éster.

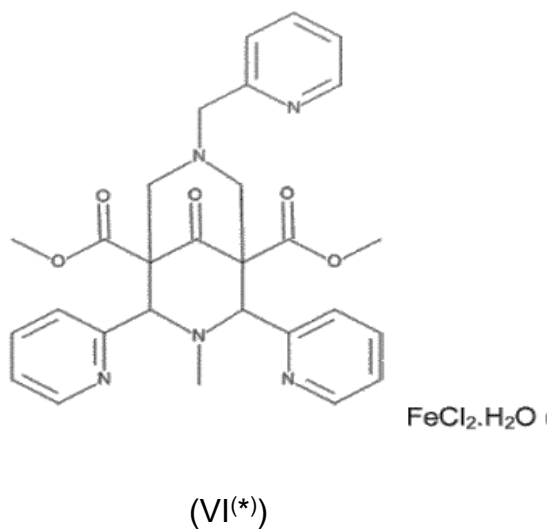
[0095] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de

ligando-hierro pueden comprender un ligando donante de nitrógeno de acuerdo con la Fórmula (VI*) o la Fórmula (VI**):



[0096] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-hierro pueden comprender un ligando donante de nitrógeno, "(L)"; en donde el ligando está presente en una o más formas seleccionadas de $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]$, $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Fe}(\text{L})]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\text{PF}_6$ o $[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$.

[0097] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-hierro pueden incluir compuestos de la Fórmula (VI*):



[0098] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-hierro pueden incluir hierro(1+), cloro[dimetil-9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridil-kN)-7-[(2-piridinil-kN)metil]-3, 7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-kN3,kN7], cloruro(1-).

[0099] Cuando el sistema de agentes secante y antipiel comprende un complejo de ligando-hierro, el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender otro agente secante que comprenda una sal orgánica de manganeso y/o cerio.

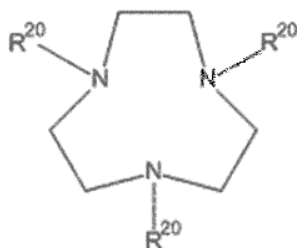
[00100] Cuando el sistema de agentes secante y antipiel de la invención comprende un complejo de ligando-hierro, el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender otro agente secante que comprenda la sal de carboxilato de manganeso y/o cerio.

[00101] Los agentes secantes que comprenden la sal de carboxilato de manganeso y/o cerio pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos o pueden obtenerse en el comercio. Algunos ejemplos de agentes secantes adecuados a base de sales de carboxilato de manganeso y/o cerio que están disponibles en el comercio son Octa-Soligen® Manganeso 10 (Borchers) y Duroct Cerium 12 % (Dura).

Complejo de ligando-manganeso

[00102] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender un agente secante primario que comprende un complejo de ligando-manganeso.

[00103] El agente secante primario que comprende un complejo de ligando-manganeso puede comprender un ligando de la Fórmula (IX):



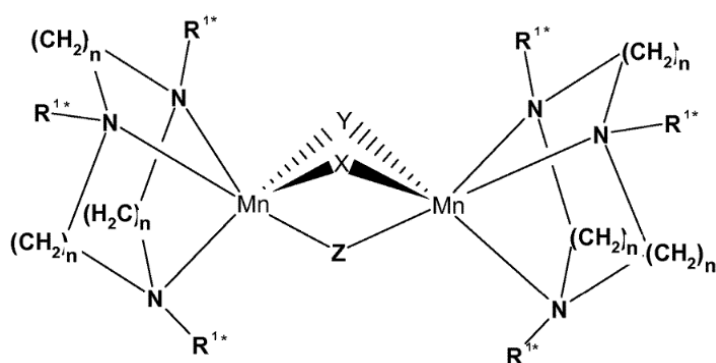
(IX)

[00104] en donde cada s R^{20} es idéntico o diferente de los demás, y representa independientemente un grupo alquilo, heteroarilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo.

[00105] El ligando de la Fórmula (IX) también se denomina ligando TACN-Tx.

[00106] El ligando de la Fórmula (IX) puede ser 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano.

[00107] Los secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-manganeso pueden incluir complejos de la Fórmula (VII):



(VII)

en donde cada R^{1*} es idéntico o diferente de los demás, y representan independientemente un alquilo, un alquenilo o un grupo alquinilo;

en donde n es un número entero de 1 a 5 (es decir, 1, 2, 3, 4 o 5), tal como de 2 a 5, tal como 2;

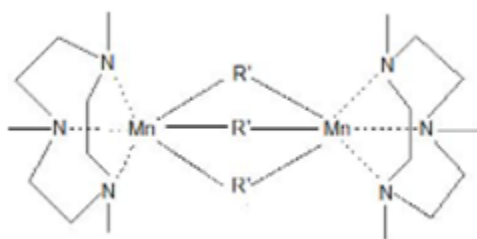
en donde X , Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y representan un grupo $R^{2*}COO^-$; y

en donde cada R^{2*} es idéntico o diferente de los demás, y representan independientemente un hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un alquinilo, un heteroalquilo o un grupo arilalquilo.

cada R^{1*} puede ser idéntico o diferente de los demás y representar un alquilo. Cada R^{1*} puede representar un grupo metilo.

cada R^{2*} puede ser idéntico o diferente de los demás y representar un grupo alquilo.

[00108] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-manganeso pueden incluir compuestos de la Fórmula (VII^(*)):



(VII^(*))

en donde cada R' representa un grupo $R^{2*}COO^-$. R' puede representar $CH_2(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2^-$ o $CH^3CO_2^-$.

[00109] Los agentes secantes primarios que comprenden un complejo de ligando-manganeso pueden incluir tri- μ -(2-etilhexanoato-O)-bis(N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano-N,N',N'')di-manganeso y μ -(acetato-O)-di- μ -(2-etilhexanoatoO)-bis(N, N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano-N,N',N'')di-manganeso.

[00110] Cuando el sistema de agentes secante y antipiel comprende un complejo de ligando-manganeso, el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender otro agente secante que comprenda una sal orgánica de manganeso y/o cerio.

[00111] Cuando el sistema de agentes secante y antipiel comprende un complejo de ligando-manganeso, el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender otro agente secante que comprenda la sal de carboxilato de manganeso y/o cerio.

[00112] Los agentes secantes que comprenden la sal de carboxilato de manganeso y/o cerio pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos o pueden obtenerse en el comercio. Algunos ejemplos de agentes secantes adecuados a base de sales de carboxilato de manganeso y/o cerio que están disponibles en el comercio son Octa-Soligen® Manganese 10 (Borchers) y Duroct Cerium 12 % (Dura).

AGENTE SECANTE AUXILIAR Y/O DE COORDINACIÓN

[00113] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender además un agente secante de coordinación y/o un agente secante auxiliar.

[00114] Los secantes de coordinación, también denominados sinónimamente secantes integrales, pueden mejorar el secado integral homogéneo de una película de recubrimiento mediante la interacción con los grupos carboxilo e hidroxilo de un aglutinante polimérico. De este modo, los secantes de coordinación pueden crear puentes entre dos o más cadenas poliméricas. Los grupos carboxilo e hidroxilo pueden estar presentes inicialmente en la molécula aglutinante o formarse durante el proceso de autooxidación. Los secantes de coordinación típicos pueden seleccionarse entre secantes metálicos a base de circonio (Zr), estroncio (Sr), aluminio (Al), bismuto (Bi), lantano (La) y/o neodimio (Nd).

[00115] Los secantes auxiliares también se denominan sinónimamente

secantes secundarios. Estos secantes metálicos existen en un único estado de oxidación y no son catalíticamente activos por sí solos. Sin embargo, los secantes secundarios pueden afectar a la velocidad de secado al interactuar con el agente secante primario. Los secantes secundarios típicos pueden seleccionarse entre jabones metálicos de calcio (Ca), bario (Ba), zinc (Zn), potasio (K) y/o litio (Li).

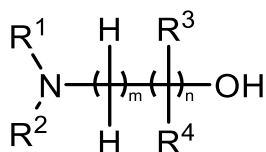
AGENTE ANTIPIEL

[00116] El sistema de agentes secante y antipiel comprende un agente antipiel.

[00117] Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,1 a 6 % en peso del agente antipiel, en función del peso total de una composición de recubrimiento, tal como de 0,1 a 5 % en peso del agente antipiel, en función del peso total de una composición de recubrimiento. Una composición de recubrimiento que comprenda el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender de 0,2 a 5 % en peso del agente antipiel, por ejemplo, de 0,2 a 4,5 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 3,5 % en peso, en función del peso total de una composición de recubrimiento.

Alcanolamina

[00118] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender además un agente antipiel que comprenda una alcanolamina de la Fórmula (I):



en donde cada R^1 y R^2 representan independientemente hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un arilo o un arilalquilo;

en donde cada R^3 y R^4 representan independientemente hidrógeno, o un alquilo;

en donde m representa 0 o 1; y

en donde n representa un número entero de 1 a 10.

[00119] La alcanolamina de la Fórmula (I) se puede seleccionar entre una o varias de las siguientes: etanolamina, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-(n-propilamino)etanol, 2-(isopropilamino)etanol, 2-(n-butilamino)etanol, 2-(terc-butilamino)etanol, 2-(n-hexiletanol)amina, 2-(n-octiletanol)amina, 2-dimetilaminoetanol, 2-(dietilamino)etanol, 2-(diisopropilamino)etanol, 2-(dibutilamino)etanol, 2-(dioctilamino)etanol, 1-dimetilamino-2-propanol, 3-dimetilamino-1-propanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metilpropanol y 2-(metilamino)etanol.

[00120] La alcanolamina de la Fórmula (I) se puede seleccionar entre una o varias de las siguientes: 2-dimetilaminoetanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol y 2-dimetilamino-2-metilpropanol.

[00121] La alcanolamina de la Fórmula (I) se puede seleccionar entre una o más de 1-dimetilamino-2-propanol y 3-(dimetilamino)-1-propanol.

[00122] La alcanolamina de la Fórmula (I) puede comprender 2-dimetilaminoetanol.

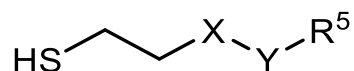
[00123] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender al menos 0,1 %, al menos 0,2 %, al menos 0,3 %, al menos 0,5 % o al menos 0,8 % en peso de la alcanolamina de la Fórmula (I), en función del peso total de una composición de recubrimiento.

[00124] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender hasta 5 %, hasta 4 %, hasta 3 %, hasta 2,5 % o hasta 2 % en peso de la alcanolamina de la Fórmula (I), en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00125] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender de 0,1 a 5 % en peso de la alcanolamina de la Fórmula (I), en función del peso total de la composición de recubrimiento. Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,2 a 4 % en peso de la alcanolamina de la Fórmula (I), tal como de 0,3 a 2,5 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 2 % en peso, en función del peso total de una composición de recubrimiento.

Mercaptano

[00126] El sistema de agentes secante y antipiel puede comprender además un agente antipiel que comprenda un mercaptano de la Fórmula (II):



(II)

en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo;

en donde X representa un metileno o un grupo carbonilo; y

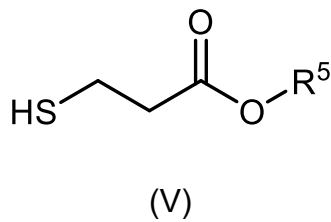
en donde Y representa un grupo metileno u oxígeno.

Cuando X es un grupo carbonilo, Y puede ser oxígeno.

[00127] El mercaptano de la Fórmula (II) se puede seleccionar entre uno o varios de los siguientes: 3-mercaptopropionato de isooctilo (IOMP), 3-mercaptopropionato de *n*-butilo (BMP), 3-mercaptopropionato de metilo, *n*-dodecil mercaptano (DDM), *t*-dodecil mercaptano, *n*-octil mercaptano, *t*-octil mercaptano,

sec-octil mercaptano, *n*-tetradecil mercaptano, *n*-octadecil mercaptano, *n*-hexil mercaptano, *n*-amil mercaptano, *n*-butil mercaptano y *t*-butil mercaptano.

[00128] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender además un agente antipiel que comprende un mercaptano de la Fórmula (V):



en donde R^5 representa un alquilo o un arilalquilo.

[00129] El mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V) se puede seleccionar entre uno o varios de los siguientes: 3-mercaptopropionato de isooctilo (IOMP), 3-mercaptopropionato de *n*-butilo (BMP) y 3-mercaptopropionato de metilo.

[00130] El mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V) puede comprender 3-mercaptopropionato de isooctilo (IOMP).

[00131] El R^5 del mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V) puede comprender un alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_8 , que puede estar sin sustituir.

[00132] El R^5 del mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V) puede ser CH_3 . En algunas formas de realización, R^5 del mercaptano de la Fórmula (II) o de Fórmula (V) puede ser $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, en donde n es un número entero de 1 a 10, tal como de 1 a 5, tal como 2. El R^5 del mercaptano de la Fórmula (II) o de la Fórmula (V) puede ser $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, en donde n es un número entero de 1 a 10, tal como de 3 a 6, tal como 4.

[00133] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender al menos 0,05 %, al

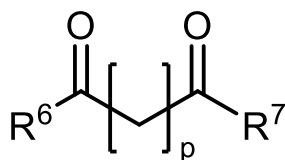
menos 0,1 %, al menos 0,3 %, al menos 0,5 %, o al menos 0,8 % en peso del mercaptano de la Fórmula (II) o (V), en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00134] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender hasta 5 %, hasta 4 %, hasta 3 %, hasta 2,5 % o hasta 2 % en peso del mercaptano de la Fórmula (II) o (V), en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00135] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel puede comprender de 0,05 a 5 % en peso del mercaptano de la Fórmula (II) o (V), en función del peso total de la composición de recubrimiento. Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender de 0,05 a 4 % en peso del mercaptano de la Fórmula (II) o (V), tal como de 0,3 a 3,5 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 3 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

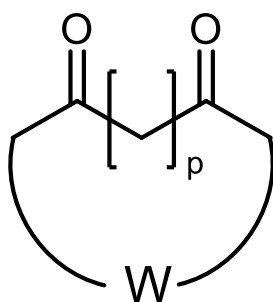
Dicetona

[00136] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender además un agente antipiel que comprende una dicetona de la Fórmula (III):



(III)

o una dicetona de la Fórmula (IV):



(IV)

en donde p representa 0, 1 o 2;

en donde cada uno de R^6 y R^7 representan independientemente un alquilo, un arilo o un arilalquilo; y

en donde W representa un grupo alquilenos, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende un alquilo, -OH y un halógeno.

[00137] El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender además un agente antipiel que comprenda una dicetona de la Fórmula (III) o la Fórmula (IV) (como se muestra anteriormente), en donde p representa 1 o 2.

[00138] La dicetona de la Fórmula (III) y/o Fórmula (IV) se puede seleccionar entre una o varias de las siguientes: 2,3-butanediona, 2,3-hexanediona, 2,4-pentanediona, 3,5-heptanediona, 2,4-dimetil-3,5-heptanediona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanediona, 6-metil-2,4-heptanediona, 5,5-dimetil-2,4-heptanediona, 1-ciclobutilbutano-1,3-diona, 1,3-ciclohexanediona, 5-etilciclohexano-1,3-diona y 4-ciclopenteno-1,3-diona.

[00139] La dicetona de la Fórmula (III) puede ser 2,4-pentanediona.

[00140] Una composición de recubrimiento que comprende el sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender de 0,1 a 5 % en peso de la dicetona de la Fórmula (III) o Fórmula (IV), en función del peso total de la

composición de recubrimiento. El sistema de agentes secante y antipiel de la invención puede comprender de 0,2 a 5 % en peso de la dicetona de la Fórmula (III) o Fórmula (IV), tal como de 0,3 a 4,5 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 4 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

AGLUTINANTE DE SECADO OXIDATIVO

[00141] También se proporciona una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante de secado oxidativo y el sistema de agentes secante y antipiel de la invención.

[00142] La composición de recubrimiento puede ser a base de un solvente.

[00143] La composición de recubrimiento puede comprender entre 0,1 y 10 % en peso de agente antipiel, en función del peso total de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender de 3,5 a 9 % en peso de agente antipiel, por ejemplo, de 4,5 a 8 % en peso, por ejemplo, de 5 a 7,5 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00144] La composición de recubrimiento puede comprender entre 0,1 y 5 % en peso de agente antipiel, en función del peso total de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender de 0,2 a 5 % en peso de agente antipiel, por ejemplo, de 0,2 a 4,5 % en peso, por ejemplo, de 0,5 a 3,5 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00145] El aglutinante de secado oxidativo puede ser un aglutinante alquídico autooxidable. El aglutinante alquídico autooxidable puede ser cualquier aglutinante alquídico autooxidable adecuado. Como se usan en la presente, los términos "aglutinante de secado oxidativo" o "aglutinante alquídico autooxidable" se utilizan indistintamente. Como se usan en la presente, "aglutinante alquídico" o "resina alquídica" se utilizan indistintamente. Las resinas alquídicas autooxidables adecuadas son, en general, el producto de reacción de la esterificación de alcoholes

polihídricos con ácidos polibásicos (o sus anhídridos) y ácidos grasos insaturados (o sus ésteres de glicerol).

[00146] El aglutinante de secado oxidativo se seca y/o cura al menos de forma parcial, preferentemente de forma predominante, y con mayor preferencia de forma sustancial, en su totalidad por métodos autooxidables. El aglutinante de secado oxidativo puede comprender mecanismos híbridos de secado y/o curado, en donde el aglutinante se puede secar y/o curar al menos de forma parcial, preferentemente de forma predominante, mediante un mecanismo autooxidable, y también se puede secar y/o curar parcialmente mediante un mecanismo alternativo. Por ejemplo, el aglutinante de secado oxidativo también puede incluir la capacidad de secarse y/o curarse mediante tecnología de curado por UV, tecnología de curado por humedad y/o tecnología de curado por temperatura. La capacidad de secado/curado del aglutinante de secado oxidativo puede comprender al menos un 50 %, tal como al menos un 75 %, de mecanismos de secado oxidativo. Los métodos para determinar las cantidades relativas de secado/curado en un aglutinante determinado serán bien conocidos para una persona del oficio de nivel medio. Por ejemplo, el potencial de curado oxidativo de un aglutinante puede medirse mediante el análisis del número de yodo; la funcionalidad de curado del silicio puede medirse mediante la hidrólisis de Si-alcoxi (mediante el uso de medios alcalinos fuertes, por ejemplo) para determinar mol de Si-alcoxi/gramo de resina.

[00147] Algunos ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son el ácido citracónico, el ácido cítrico, el ácido fumárico, el ácido mesacónico, el ácido maleico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido trimelítico, el ácido succínico, el ácido piromelítico, sus anhídridos o ésteres y sus combinaciones. Los ácidos policarboxílicos pueden comprender ácidos dicarboxílicos.

[00148] Algunos ejemplos de compuestos de poliol adecuados son el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,6-hexanodiol, el glicerol, el trimetilol etano, el trimetilol propano, el pentaeritritol, el sorbitol, los productos de eterificación de estos compuestos, tales como el di-, tri- y tetrapentaeritritol, y combinaciones de estos.

[00149] Los ácidos grasos pueden comprender ácidos grasos poliinsaturados, por ejemplo, los derivados del aceite de linaza, aceite de tung, talloil, aceite de girasol, aceite de soja, así como de otros aceites secantes o semisecantes.

[00150] Los aceites de los que se derivan los ácidos grasos pueden ser aceites secantes o semisecantes. Los aceites pueden tener valores de yodo de 100-130 mg/g, tal como de 110-120 mg/g.

[00151] También puede haber grupos insaturados en los polioles y/o ácidos policarboxílicos u otros componentes utilizados.

[00152] Las resinas alquídicas son bien conocidas en el estado de la técnica y no es necesario describirlas con más detalle en la presente. Las propiedades están determinadas principalmente por la naturaleza y las relaciones de los alcoholes y ácidos utilizados, así como por el grado de condensación. Los alquídicos adecuados incluyen resinas alquídicas de aceite largo, aceite muy largo y aceite medio, por ejemplo las derivadas de 45 a 85 % en peso de ácidos grasos, tales como derivadas de 45 a 70 % en peso de ácidos grasos. Como se usa en la presente, la expresión "alquídico de aceite largo" se refiere a alquídicos con un contenido de aceite de entre 60 y 75 % en peso, y un contenido de ácidos grasos de 57 a 70 % en peso. Como se usa en la presente, la expresión "alquídico de aceite medio" se refiere a alquídicos con un contenido de aceite de entre 45 y 60 % en peso, y un contenido de ácidos grasos de 42 a 57 % en peso. Como se usa en la presente, la expresión "alquídico de aceite muy largo" se refiere a alquídicos con un contenido de aceite de entre 75 y 85 % en peso, y un contenido de ácidos grasos de 70 a 80 % en peso. El alquídico puede comprender un alquídico de aceite medio. El alquídico puede comprender un alquídico de aceite largo. El alquídico puede comprender un alquídico de aceite muy largo.

[00153] El alquídico puede comprender el producto de condensación de ácidos grasos de aceite de soja, ácido benzoico, pentaeritritol y anhídrido ftálico con número CAS 6722-76-3.

[00154] Para mejorar el rendimiento de las resinas alquídicas, puede modificarse la composición de la resina alquídica de aceite largo y aceite medio. Por ejemplo, las resinas alquídicas modificadas con poliuretano, las resinas alquídicas modificadas con silicona, las resinas alquídicas modificadas con estireno, las resinas alquídicas modificadas con acrílico (por ejemplo, las resinas alquídicas modificadas con (met)acrílico), las resinas alquídicas viniladas, las resinas alquídicas modificadas con poliamida y las resinas alquídicas modificadas con epoxi o sus mezclas también son resinas alquídicas adecuadas.

[00155] El aglutinante alquídico autooxidable puede comprender un alquídico de aceite medio o largo si modificar, un alquídico modificado con silicona, un alquídico modificado con poliuretano, un alquídico modificado con acrílico, un alquídico modificado con poliamida, un alquídico modificado con epoxi, o una combinación de estos. El aglutinante alquídico puede comprender un alquídico de aceite largo (sin modificar), un alquídico modificado con silicona, un alquídico modificado con poliuretano, un alquídico modificado con acrílico, un alquídico modificado con poliamida, un alquídico modificado con epoxi o una combinación de estos.

[00156] La cantidad de aglutinante alquídico presente puede oscilar típicamente entre 10 y 98 % en peso, tal como entre 15 y 90 % en peso, tal como entre 20 y 80 % en peso, tal como entre 25 y 70 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

[00157] La composición de recubrimiento puede comprender al menos 30 % en peso del aglutinante alquídico en función del peso total de la composición de recubrimiento, tal como al menos 40 %, 50 % o 60 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento. El aglutinante alquídico puede comprender entre 40 y 60 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento, tal como 50 % en peso del peso total de la composición de recubrimiento.

[00158] El aglutinante alquídico puede tener un contenido de sólidos de

entre 5 y 100 %, tal como 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % o 95 %, en donde el contenido de sólidos se define como el contenido de sólidos no volátiles o materia no volátil o nvm. Como se usa en la presente, la expresión "contenido de sólidos" se refiere a la proporción de material no volátil contenido en un aglutinante o formulación. El contenido en sólidos del aglutinante alquídico que se informa en la presente se midió de acuerdo con la norma ISO3251. Todos los valores del contenido en sólidos del aglutinante alquídico se midieron de este modo (a menos que se especifique lo contrario).

OTROS INGREDIENTES/ADITIVOS

[00159] Las composiciones de recubrimiento puede comprender componentes adicionales, tales como colorantes. El componente colorante de la composición de recubrimiento puede comprender un pigmento inorgánico u orgánico, transparente o no transparente. Ejemplos no limitativos de tales pigmentos son dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxidos de metales mixtos, vanadato de bismuto, verde de óxido de cromo, azul ultramarino, negro de carbón, negro de humo, pigmentos de monoazo y disazo, antraquinonas, isoindolinonas, isoindolinas, quinoftalonas, azules y verdes de ftalocianina, dioxazinas, quinacridonas y dicetopirrolpirroles; y pigmentos extensores que incluyen sílice, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de calcio, mica, óxido de hierro micáceo, carbonato de óxido, óxido de zinc, hidróxido de aluminio y silicato de aluminio, yeso, feldespato, talco, caolín y similares. Se entiende que la cantidad de pigmento que puede usarse para formar la composición de recubrimiento puede variar según la aplicación de la composición en particular, y puede ser cero cuando se desea una composición transparente.

[00160] Las composiciones de recubrimiento puede incluir otros aditivos, por ejemplo, catalizadores, otros pigmentos y pastas pigmentarias, tintes, agentes de relleno, estabilizadores, agentes tixotrópicos, agentes antideslizamiento, antioxidantes, agentes antiincrustantes, agentes antigelificantes, bactericidas, fungicidas, alguicidas, insecticidas, agentes antisedimentación, agentes

antiespumantes, agentes deslizantes, agentes de flujo y nivelación, modificadores reológicos, fotoiniciadores, absorbentes UV, sinergias, eliminadores de radicales-HAL, inhibidores de la corrosión, agentes mateantes, ceras, aceites minerales, pirorretardantes, agentes antiestáticos, pérdida de inhibidores secos, abrillantadores ópticos, promotores de la adherencia, diluyentes, elastómeros, plastificantes, agentes de liberación de aire, desecantes, aditivos anticráter, agentes de refuerzo, auxiliares de dispersión, agentes humectantes del sustrato, odorantes, pigmentos inhibidores de la corrosión, endurecedores adicionales y compuestos curables adicionales, según la aplicación. Las composiciones de recubrimiento pueden incluir agentes tensioactivos, tales como cualquiera de los tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos bien conocidos, o agentes dispersantes. Pueden encontrarse ejemplos de aditivos adecuados que pueden añadirse a la composición de recubrimiento en Additives Guide, Paint & Coatings Magazine, junio de 2013, que se incorpora en la presente por referencia. Si se desea, se pueden utilizar otros materiales resinosos junto con las resinas alquídicas mencionadas anteriormente. Las combinaciones de secantes de metales y, opcionalmente, colorantes, pigmentos y extensores y, opcionalmente, otros aditivos, pueden formularse como composiciones de recubrimiento al mezclarlos y, si procede, al dispersarlos y triturarlos con el aglutinante líquido.

[00161] La composición de recubrimiento puede formularse como una composición de recubrimiento en un solo envase, también denominada en la presente composición de recubrimiento de un componente (1 K).

[00162] Se entenderá que una composición "1 K" o "de un envase" se refiere a una composición en donde todos los componentes se mantienen en el mismo recipiente después de su elaboración, durante el almacenamiento, etcétera. Se entenderá que una composición de "dos envases" o "2K" se refiere a una composición en donde dos componentes se mantienen separados hasta justo antes de la aplicación. Se entenderá que una composición "multienvase" o "multicomponente" se refiere a una composición en donde varios componentes se

mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación.

USO

[00163] La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se puede usar y/o formular en forma de barniz, laca, pintura, tinte, esmalte, tinta de impresión, recubrimiento de suelos y composiciones similares que contengan resinas alquídicas autooxidables.

[00164] Por lo tanto, también se proporciona el uso de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente en forma de barniz, laca, pintura, tinte, esmalte, tinta de impresión o recubrimiento de suelos.

[00165] También se proporciona el uso de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente en forma de pintura, tal como una pintura arquitectónica.

SUSTRATO RECUBIERTO

[00166] La presente invención también se refiere a un sustrato sobre el cual se ha aplicado al menos parcialmente una composición de recubrimiento de la presente invención. La presente invención también se refiere a un sustrato que tiene un recubrimiento sobre al menos una parte de sí mismo, en donde el recubrimiento se deriva de una composición de recubrimiento de la presente invención.

[00167] Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar a diversos sustratos, tales como madera, papel, espuma y materiales sintéticos (tales como plásticos, incluidos sustratos elastoméricos), cuero, textiles, vidrio, cerámica, metales (tales como hierro, acero y aluminio), hormigón, cemento, ladrillo y similares.

[00168] Como resultado, también se proporciona un sustrato parcial o totalmente recubierto con una composición de recubrimiento de la presente invención. Los sustratos pueden pretratarse antes de aplicar la composición de

recubrimiento. Los sustratos pueden tratarse después de la aplicación de la composición de recubrimiento, por ejemplo, con cualquier otra composición.

[00169] Se puede utilizar cualquier método conocido para aplicar las composiciones de recubrimiento a un sustrato. Ejemplos no limitativos de tales métodos de aplicación son el esparcimiento (por ejemplo, con una almohadilla de pintura o cuchilla, o mediante pincelado o laminado), pulverización (por ejemplo, pulverización con aire, pulverización sin aire, pulverización en caliente y pulverización electrostática), recubrimiento por flujo (por ejemplo, inmersión, recubrimiento por cortina, recubrimiento por rodillo y recubrimiento por rodillo inverso) y electrodeposición (ver, en general, R. Lambourne, Editor, *Paint and Surface Coating: Theory and Practice*, Ellis Horwood, 1987, página 39 y siguientes).

[00170] Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar y curar totalmente en condiciones de temperatura ambiente en el rango de -10°C a 50°C . Normalmente, el curado de las composiciones de recubrimiento puede proceder muy rápidamente y, en general, puede tener lugar a una temperatura dentro del rango de -10°C a $+50^{\circ}\text{C}$, tal como de 0°C a 40°C , tal como de 3°C a 25°C . Sin embargo, las composiciones de recubrimiento pueden curarse mediante calentamiento adicional.

[00171] Las composiciones de recubrimiento pueden utilizarse como recubrimiento único, recubrimiento superior, recubrimiento base en un sistema de dos capas, o como una capa de un sistema multicapa que incluya una composición de recubrimiento superior transparente, una capa de colorante y una composición de recubrimiento base, o como una capa de imprimación. Un sistema opaco típico puede comprender: 1 o 2 capas de imprimación y 1 o 2 capas de acabado (un total de 3 capas). Los sistemas opacos alternativos pueden comprender: 1 capa de imprimación, 1 capa intermedia y 1 capa de acabado. Los ejemplos de sistemas transparentes pueden comprender 1 capa de impregnante y 3 capas de acabado, o 3 capas de acabado para trabajos de mantenimiento.

[00172] Un recubrimiento derivado de una composición de recubrimiento

se refiere a un recubrimiento curado (película), derivado de la composición de recubrimiento no curada (húmeda).

[00173] Todas las características contenidas en la presente se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores y en cualquier combinación.

[00174] Para una mejor comprensión de la invención, y para mostrar cómo se pueden llevar a cabo las formas de realización de esta, se hará referencia a continuación, a modo de ejemplo, a los siguientes datos experimentales.

Ejemplos

[00175] A continuación se describen varios ejemplos y ejemplos comparativos que ilustran el efecto sobre las propiedades de secado de las composiciones de acuerdo con la presente divulgación.

[00176] A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son partes en peso o porcentajes en peso respectivamente. Para evaluar las películas y recubrimientos preparados de acuerdo con la divulgación se utilizaron los siguientes métodos de ensayo.

[00177] Las pruebas de tiempo libre de piel se realizaron en tarros cerrados, llenos hasta el 40 % del volumen y con un espacio libre de aire del 60 %. Los tarros que contenían los productos de pintura se almacenaron a 23°C y se examinaron a intervalos de tiempo especificados para detectar signos de formación de piel. Se consideró que se había formado una piel en la superficie de la composición cuando tenía suficiente resistencia a la tracción para soportar una suave hendidura con una espátula. El desempeño antipiel se definió como el número de días luego de los cuales se observó por primera vez la formación de piel.

[00178] Las fases de secado de las formulaciones de pintura se evaluaron utilizando un registrador de secado BK (Sheen Instruments Ltd). Se vierte una capa de pintura húmeda sobre una tira de vidrio de 30,5 x 2,5 cm utilizando un

cubo de Sheen con una separación de 150 μm . Se coloca una aguja roma vertical en la película recién aplicada cargada con 5 g de latón y se arrastra a través de la pintura a una velocidad de 24,4 mm/h en dirección paralela a la longitud de la capa. Un recubrimiento alquídico recién aplicado es un líquido viscoso, y la aguja penetra a través del recubrimiento y entra en contacto con la placa de vidrio y crea una raya. A medida que avanza el secado físico y la autooxidación del recubrimiento alquídico, aumenta la viscosidad de la película y la resistencia a la penetración de la aguja. Durante el proceso de secado, la aguja crea un patrón típico, y pueden leerse las distintas etapas de secado a partir del patrón trazado.

[00179] Los tiempos de secado se determinaron en función de cuatro etapas, definidas a continuación:

[00180] Reflujo: la película fluye de regreso a la posición de la cual fue desplazada cuando la aguja la atravesó, y no se forma ningún surco. Esta fase se caracteriza por la evaporación del solvente de la pintura.

[00181] Trazo continuo: la película empieza a curarse. No fluye de regreso a la posición de la cual fue desplazada cuando la aguja la atravesó, lo cual produce un surco en la película. En esta fase, la viscosidad de la película de pintura ha aumentado considerablemente. Esta fase finaliza cuando se alcanza el punto de "inicio del desgarro del gel".

[00182] Desgarro del gel: La aguja desgarra la piel superficial de la película. La película empieza a secarse en la superficie, pero íntegramente.

[00183] Trazo superficial: La aguja deja una marca en la superficie de la película. En esta fase, comienza el secado integral de la película. Al final de esta fase, la resistencia pasa a ser total y no se produce ninguna otra penetración. La película alquídica ha alcanzado el estado de "íntegramente seca".

[00184] Un secado aceptable de una composición se demuestra por una composición que se seca en 3 horas o menos desde la aplicación a un sustrato. Un

rendimiento de secado menos aceptable de una composición se demuestra por una composición que requiere un tiempo de secado de más de 3 horas, desde la aplicación a un sustrato.

[00185] Un rendimiento antipiel aceptable de una composición se demuestra por una composición que forma una piel después de 20 días o más, por ejemplo. Un rendimiento antipiel generalmente menos aceptable de una composición queda demostrado por una composición que forma una piel en menos de 20 días.

[00186] Se usaron los siguientes compuestos:

[00187] Nuodex® Drycoat: complejo de bis(2-etilhexanoato) de manganeso y N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclonano (N.º CAS: 1381939-25-8, EC: 937-913-7) equivalente al 1 % de Mn, disponible comercialmente en Venator.

[00188] Borch® OXY-Coat: contiene 1 % en peso de complejo de Fe (ligando bispidón), equivalente a 0,09 % en peso de Fe, disuelto en propilenglicol, disponible comercialmente en Borchers, que comprende el complejo Hierro (1+),cloro[dimetil-9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di-(2-piridil-kN)-7-[(2-piridinil-kN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-kN3,kN7]-,cloruro(1-) (N.º CAS: 478945-46-9).

[00189] Octa-Soligen® Manganeso 10: un secante metálico que comprende bis(2-etilhexanoato) de manganeso equivalente al 10 % en peso de Mn, disponible comercialmente en Borchers.

[00190] Duroct Cerium 12 %: un secante metálico que comprende tris(2-etilhexanoato) de cerio equivalente al 12 % en peso de Ce, disponible comercialmente en Dura.

[00191] 2-(Dimetilamino)-etanol (N.º CAS: 108-01-0), 2-(dietilamino)-etanol (N.º CAS: 100-37-8), 2-(dibutilamino)etanol (N.º CAS: 102-81-8), 1-(dimetilamino)-2-propanol (N.º CAS: 108-16-7), 3-dimetilamino-1-propanol (N.º CAS: 3179-63-3), 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol (N.º CAS: 67151-63-7),

solución de 2-dimetilamino-2-metilpropanol (solución acuosa al 75 % en peso de 2-dimetilamino-2-metilpropanol, N.º CAS: 7005-47-2), N-metildietanolamina (N.º CAS: 109-83-1), solución de 2-amino-2-metil-1-propanol (solución acuosa al 90 % en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol, N.º CAS: 124-68-5), etanolamina (N.º CAS: 141-43-5), 3-mercaptopropionato de isooctilo (N.º CAS: 30374-01-7) y 2,4-pentanediona (N.º CAS: 123-54-6), 3,3'-tiodipropionato de didodecilo (N.º CAS: 123-28-4), tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (N.º CAS: 7575-23-7) están disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich.

[00192] Carbazato de etilo (N.º CAS: 4114-31-2), disponible comercialmente en Sigma-Aldrich

[00193] Ascinin® Anti Piel 1240: Agente antipiel para composiciones de recubrimiento de curado oxidativo, que contiene 1-5 % en peso de N,N-dietilhidroxilamina (N.º CAS: 3710-84-7) y 45-55 % en peso de 2-dimetilaminoetanol (N.º CAS: 108-01-0), disponible comercialmente en Borchers.

[00194] Borchers® Deca Cobalt 10 es un secante metálico que comprende sales metálicas de ácido neodecanoico (con un contenido de metal Co del 10 % en peso), adecuado para composiciones de recubrimiento de secado oxidativo con solvente y disponible comercialmente en Borchers.

[00195] EGEDry® IronOct es un secante a base de hierro compuesto por una solución de un jabón metálico de ácido 2-etil hexanoico en solventes alifáticos (con un contenido de hierro del 10 % en peso), disponible comercialmente en Ege-Kimya.

[00196] La pintura base 1 sin el sistema de agentes secante y antipiel de la invención se preparó mezclando los componentes enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

PINTURA BASE 1	
CONSTITUYENTES	PARTES EN PESO
ALQUÍDICO DE ACEITE LARGO (85 % nvm)	48,8
POLIURETANO MODIFICADO ALQUÍDICO (60 % nvm)	14,9
DISPERSANTE DE PIGMENTOS	0,5
SECANTE DE CALCIO (5 %)	0,5
DIÓXIDO DE TITANIO	25,4
SOLVENTE ALIFÁTICO DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN	8,8
REMOVEDOR DE ESPUMA	0,3
BORCHI OXY-COAT	0,8
TOTAL	100,0

Ejemplo A

[00197] Las composiciones de recubrimiento se prepararon mezclando los constituyentes enumerados en la Tabla 1 con un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención o con un sistema comparativo de agentes secante y antipiel, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición (partes en peso)	Com p. ²⁾ Ejem plo 1	Com p. Ejem plo 2	Com p. Ejem plo 3	Ejem plo 1	Ejem plo 2	Ejem plo 3	Ejem plo 4	Ejem plo 5
PINTURA BASE 1	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
Metiletilcetoxima	1,0	1,5						
Ascinin® Anti Piel 1240			1,5					
2-dimetilaminoetanol				1,0				1,0
1-dimetilamino-2-propanol					2,0			
3-(dimetilamino)-1-propanol						2,0		
2-(dimetilamino)-2-metil-1-propanol ¹⁾							2,0	
3-mercaptopropionato de isooctilo				1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
secante de manganeso (10 %)				0,3	0,3	0,3	0,3	
periodo sin piel (en días)	2	7	1	136	> 121	> 121	> 136	> 97
Secado BK a 23°C (horas:minutos)	1:45	1:45	----	2:45	2:15	3:00	2:45	01:00

1) Solución al 80 % de 2-(dimetilamino)-2-metil-1-propanol en H₂O

2) Comp. = Comparativo

[00198] Los resultados de la Tabla 2 demuestran que las composiciones de recubrimiento que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención proporcionan una mejor actividad antipiel, mejorando así la estabilidad de almacenamiento de la composición, sin comprometer el rendimiento de secado de la composición de recubrimiento. Los Ejemplos 1-4 de la Tabla 2 comprenden un secante primario basado en un complejo ligando-hierro, octoato de manganeso como agente secante adicional, y un agente antipiel que comprende 3-mercaptopropionato de isooctilo y: 2-dimetilaminoetanol (Ejemplo 1), 1-dimetilamino-2-propanol (Ejemplo 2), 3-(dimetilamino)-1-propanol (Ejemplo 3) y 2-(dimetilamino)-2-metil-1-propanol (Ejemplo 4). Cada una de esas composiciones demostró una estabilidad de almacenamiento y un tiempo de secado superiores en comparación

con los ejemplos comparativos (Ejemplos comparativos 1 a 3), que no comprendían un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención. En particular, las composiciones de recubrimiento que comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro, un agente secante adicional basado en manganeso y un agente antipiel que comprende una alcanolamina de la Fórmula (I) y un mercaptano de las Fórmulas (II) y (V) proporcionan composiciones con estabilidad de almacenamiento mejorada y tiempos de secado más cortos.

[00199] Los resultados de la Tabla 2 demuestran además que la metil etil cetoxima, incluso en cantidades elevadas como 1,5 % en peso, no es eficaz para prevenir la formación temprana de piel de una composición de recubrimiento que comprende un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro como Borch® OXY-Coat (Ejemplos comparativos 1 y 2).

Ejemplo B

[00200] Las composiciones de recubrimiento se prepararon mezclando los constituyentes enumerados en la Tabla 1 (Pintura base 1) con un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención o con un sistema comparativo de agentes secante y antipiel, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición (partes en peso)	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 6
PINTURA BASE 1	95,5	95,5	95,5	95,5
2-dimetilaminoetanol	1,0	1,0	1,0	1,0
didodecil 3,3'-tiodipropionato ¹⁾		5,1		
tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol			1,0	
3-mercaptopropionato de isooctilo				1,0
secante de manganeso (10 %)	0,3	0,3	0,3	0,3
periodo sin piel (en días)	28	1	4	132
Secado BK a 23°C (horas:minutos)	4:30	4:00	2:30	2:30

1) solución al 19 % de 3,3'-tiodipropionato de didodecilo en Shellsol D40

[00201] Los resultados de la Tabla 3 demuestran que las composiciones de recubrimiento que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención proporcionan una mejor actividad antipiel, mejorando así la estabilidad de almacenamiento de la composición, sin comprometer el rendimiento de secado de la composición de recubrimiento. El Ejemplo 6 de la Tabla 3 comprende un secante primario basado en un complejo ligando-hierro, octoato de manganeso como agente secante adicional, y un agente antipiel que comprende 3-mercaptopropionato de isooctilo y 2-dimetilaminoetanol. La composición del Ejemplo 6 de la Tabla 3 demostró una estabilidad de almacenamiento superior, así como un buen tiempo de secado, en comparación con los Ejemplos comparativos 4-6, que no comprendían un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención.

[00202] En particular, las composiciones de recubrimiento que comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro, octoato de manganeso como agente secante adicional, y un agente antipiel que comprende una alcanolamina de la Fórmula (I) y un mercaptano de las Fórmulas (II) o (V) proporcionan composiciones con estabilidad de almacenamiento mejorada y tiempos de secado más cortos.

[00203] Sorprendentemente, el agente de transferencia de cadena isooctil-3-mercaptopropionato tiene un efecto positivo sobre las propiedades contradictorias de la composición de recubrimiento: el tiempo de secado y la eficacia antipiel. Por el contrario, los éteres de tiol, como el 3,3'-tiodipropionato de didodecilo (ejemplo comparativo 5) y los politioles que tienen dos o más grupos tiol, como el tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (Ejemplo comparativo 6), no son eficaces como agentes antipiel en combinación con el 2-dimetilaminoetanol y el octoato de manganeso.

[00204] El Ejemplo comparativo 4 demuestra que las composiciones de recubrimiento con sistemas secantes que comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro y un agente antipiel que comprende únicamente una alcanolamina dan lugar a composiciones con buena estabilidad de

almacenamiento pero largos tiempos de secado.

Ejemplo C

[00205] Las composiciones de recubrimiento se prepararon mezclando los constituyentes enumerados en la Tabla 1 (Pintura base 1) con un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención o con un sistema comparativo de agentes secante y antipiel, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4

Composición (partes en peso)	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
PINTURA BASE 1	95,5	95,5	95,5	95,5
2-dimetilaminoetanol	1,0	1,0	1,0	1,0
Carbazato de etilo ¹⁾	1,0			
3-mercaptopropionato de isooctilo		1,0		1,0
2,4-pentanediona			0,5	0,3
secante de cerio (12 %)	0,3	0,3	0,3	0,3
periodo sin piel (en días)	12	47	62	> 91
Secado BK a 23°C (horas:minutos)	1:30	2:00	1:30	2:30

1) Solución de carbazato de etilo al 10 % en Dowanol PM

[00206] Los resultados de la Tabla 4 demuestran que las composiciones de recubrimiento que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención proporcionan una mejor actividad antipiel, mejorando así la estabilidad de almacenamiento de la composición, sin comprometer el rendimiento de secado de la composición de recubrimiento. El Ejemplo 7 de la Tabla 4 comprende un secante primario basado en un complejo ligando-hierro, etilhexanoato de cerio como agente secante adicional, y un agente antipiel que comprende 2-dimetilaminoetanol y 3-mercaptiopropionato de isooctilo. El Ejemplo 8 de la Tabla 4 comprende un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro, etilhexanoato de cerio como agente secante adicional y un agente antipiel que

comprende 2-dimetilaminoetanol y 2,4-pentanediona. Las composiciones de los Ejemplos 7 a 9 de la Tabla 4 demostraron una estabilidad de almacenamiento superior, así como un buen tiempo de secado, en comparación con el Ejemplo comparativo 7, que no comprendía un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención.

[00207] Los resultados de la Tabla 4 muestran que el 3-mercaptopropionato de isooctilo y la 2,4-pentanediona en combinación con el 2-dimetilaminoetanol, el etilhexanoato de cerio y un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro demuestran un periodo sin piel prolongado junto con tiempos de secado rápidos. En particular, que las composiciones de recubrimiento que comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro, etilhexanoato de cerio como agente secante adicional, y un agente antipiel que comprende una alcanolamina de la Fórmula (I) y un mercaptano de las Fórmulas (II) y (V) o un agente antipiel que comprende una alcanolamina de la Fórmula (I) y una dicetona de la Fórmula (III) proporcionan composiciones con estabilidad de almacenamiento mejorada y tiempos de secado más cortos.

Ejemplo D

[00208] Las composiciones de recubrimiento se prepararon mezclando los constituyentes enumerados en la Tabla 1 (Pintura base 1) con un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5

Composición (partes en peso)	Ejemplo 1 (reimpreso de arriba)	Ejemplo 5 (reimpreso del anterior)	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
PINTURA BASE 1	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5	95,5
2-dimetilaminoetanol	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
3-mercaptopropionato de isooctilo	1,0	1,0	1,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Nuodex Drycoat				0,3	0,1	0,3		0,1
secante de manganeso (10 %)	0,3		0,1					
secante de cobalto (10 %)							0,3	
secante de hierro (10 %)								0,3
periodo sin piel (en días)	136	97	>62	>62	>62	>109	>109	21
Secado BK a 23°C (horas:minutos)	2:45	1:00	1:30	1:00	1:15	1:00	1:15	1:30

[00209] Los Ejemplos 1 y 5 se reproducen en la Tabla 5 para facilitar la comparación directa, pero para evitar dudas, son los mismos que los detallados anteriormente en la Tabla 2. El Ejemplo 10 demuestra que las composiciones de la invención que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel que comprende un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro, un agente antipiel que comprende dimetilaminoetanol y 3-mercaptopropionato de isooctilo, y un secante adicional de octoato de manganeso proporcionan un excelente rendimiento antipiel y un excelente rendimiento de secado.

[00210] Los Ejemplos 11 y 12 demuestran que las composiciones de la invención que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel que comprende tanto un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro como un secante

primario basado en un complejo de ligando-manganeso, y un agente antipiel que comprende dimetilaminoetanol y 3-mercaptopropionato de isooctilo proporcionan un excelente rendimiento antipiel y un excelente rendimiento de secado.

Ejemplo E

[00211] Para estudiar la actividad de supresión catalítica de la combinación inventiva de agentes antipiel sobre los secantes metálicos primarios, se preparó una pintura base sin ningún agente antipiel ni secante metálico moliendo en un molino de bolas y mezclando los constituyentes como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6

PINTURA BASE 2	
Composición	PARTES EN PESO
ALQUÍDICO DE ACEITE LARGO (85 % nvm)	49,2
POLIURETANO MODIFICADO ALQUÍDICO (60 % nvm)	15,0
DISPERSANTE DE PIGMENTOS	0,5
SECANTE DE CALCIO (5 %)	0,5
DIÓXIDO DE TITANIO	25,6
SOLVENTE ALIFÁTICO DE ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN	8,9
REMOVEDOR DE ESPUMA	0,3
TOTAL	100,0

[00212] A porciones de la Pintura Base alquídica 2, se añadieron sistemas de agentes secantes y antipiel de la presente invención o sistemas comparativos de agentes secantes y antipiel. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Composición (partes en peso)	Ejemplo comparativo o 8	Ejemplo comparativo o 9	Ejemplo comparativo o 10	Ejemplo o 16	Ejemplo o 17	Ejemplo o 18	Ejemplo o 19	Ejemplo o 20	Ejemplo o 21
PINTURA BASE 2	94,7	94,7	94,7	94,7	94,7	94,7	95,5	94,7	94,7
2-dimetilaminoetanol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0				
3-mercaptopropionato de isooctilo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	3,0	3,0
secante de manganeso (10 %)	0,5								0,05
secante de hierro (10 %)		0,5							
secante de cerio (12 %)			0,5						
Borchi® OXY-Coat							0,8	0,8	0,8
Nuodex Drycoat				0,5	0,35	0,35		0,05	
periodo sin piel (en días)	>98	14	>98	>98	>52	>52	>52	51	>62
Secado BK a 23°C (horas:minutos)	6:00	8:00	> 24:00	1:00	1:45	2:00	3:00	2:30	2:45

[00213] Los resultados de la Tabla 7 demuestran que las composiciones de recubrimiento que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención proporcionan una mejor actividad antipiel, mejorando así la estabilidad de almacenamiento de la composición, sin comprometer el rendimiento de secado de la composición de recubrimiento. El Ejemplo 16 de la Tabla 7 y el Ejemplo 5 de la Tabla 2 comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro o ligando-manganeso, y un agente antipiel que comprende 3-mercaptopropionato de isooctilo y 2-dimetilaminoetanol. Las composiciones del Ejemplo 16 de la Tabla 7 y del Ejemplo 5 de la Tabla 2 demostraron una estabilidad

de almacenamiento y un tiempo de secado superiores en comparación con los Ejemplos comparativos 8-10, que no comprendían un sistema de agentes secante y antipiel de acuerdo con la invención.

[00214] En particular, las composiciones de recubrimiento que comprenden un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro o ligando-manganeso, y un agente antipiel que comprende una alcanolamina de la Fórmula (I) y un mercaptano de las Fórmulas (II) o (V) proporcionan composiciones con estabilidad de almacenamiento mejorada y tiempos de secado más cortos.

[00215] Las características antipiel y secante de los Ejemplos 16 y 17 demuestran que una combinación de 2-dimetiletanolamina y 3-mercaptopropionato de isooctilo tiene éxito en formulaciones de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo (alquídico) que contienen complejos de ligando-manganeso, como Nuodex Drycoat, como único secante primario.

[00216] Los Ejemplos comparativos 8-10 contienen sistemas secantes que no comprenden un secante primario basado en un complejo ligando-hierro o ligando-manganeso. Los resultados de los Ejemplos comparativos 8-10 de la Tabla 7 demuestran que las composiciones antipiel que comprenden 2-dimetiletanolamina y 3-mercaptopropionato de isooctilo no son eficaces en las composiciones de recubrimiento a base de aglutinante de secado oxidativo (alquídico) en ausencia de complejos de ligandos-hierro y ligando-manganeso como secante primario. Los secantes primarios como las sales orgánicas de manganeso, hierro, vanadio y cerio no mejoran con éxito el antipiel y/o el tiempo de secado de las composiciones en comparación con los secantes primarios basados en complejos de ligando-hierro o ligando-manganeso (Ejemplos comparativos 8-10).

[00217] El Ejemplo 20 demuestra que las composiciones a base de aglutinante de secado oxidativo de la invención que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel que comprende un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro y un secante primario basado en un complejo de ligando-

manganeso y un agente antipiel que comprende 3-mercaptopropionato de isooctilo proporcionan un excelente rendimiento antipiel y un excelente rendimiento de secado.

[00218] El Ejemplo 21 demuestra que las composiciones aglutinante de secado oxidativo de la invención que comprenden un sistema de agentes secante y antipiel que comprende un secante primario basado en un complejo de ligando-hierro y un agente secante adicional basado en manganeso y un agente antipiel que comprende 3-mercaptopropionato de isooctilo proporcionan un excelente rendimiento antipiel y un excelente rendimiento de secado.

[00219] Se dirige la atención a todos los papeles y documentos que se archivan al mismo tiempo o antes de esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que están abiertos a la inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos estos papeles y documentos se incorpora en la presente por referencia.

[00220] Todas las características divulgadas en esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones adjuntas, el resumen y los dibujos) y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así divulgados, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de tales características y/o etapas son mutuamente excluyentes.

[00221] Cada característica divulgada en esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos) puede reemplazarse con características alternativas que tengan el mismo propósito, o uno equivalente o similar, a menos que se indique expresamente lo contrario. Por lo tanto, a menos que se indique expresamente lo contrario, cada característica divulgada es solo un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

[00222] La invención no se limita a los detalles de las formas de realización anteriores. La invención se extiende a cualquier novedad, o cualquier

combinación novedosa, de las características divulgadas en esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones, el resumen de la invención y los dibujos adjuntos), o a cualquier novedad, o combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o proceso así divulgado.

[00223] Si bien anteriormente se han descrito ejemplos particulares de esta invención con fines ilustrativos, será evidente para las personas del oficio de nivel medio que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.