

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 835**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C08L 75/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2014 PCT/TR2014/000058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14137307**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2014 E 14722800 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 2964685**

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

30 Prioridad:

06.03.2013 TR 201302698
05.02.2014 TR 201401323

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

27.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CLAUWAERT, EDDY

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 821 835 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros uretanizados a base de cobalto y manganeso para el secado al aire de revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a los compuestos desecantes para el secado oxidativo de polímeros, en particular para los polímeros utilizados en revestimientos, pinturas y tintas, a base de ácidos grasos insaturados, en su mayoría de origen vegetal.

Técnica anterior

- 10 Dado que la velocidad de secado de los sistemas de secado al aire, como las pinturas alquídicas, es demasiado lenta para las aplicaciones comerciales, es práctica común acelerar el procedimiento de secado añadiendo desecantes de metal al sistema. Sin desecantes, una pintura alquídica típica tardaría hasta días, si no semanas, en secarse, lo que es claramente indeseable para la mayoría de las aplicaciones.

- 15 Los desecantes primarios catalizan la formación y/o descomposición de los peróxidos, que se forman por la reacción del oxígeno con el aglutinante de secado del aire o el aceite de secado. Los carboxilatos de cobalto son hasta ahora los principales constituyentes, al menos si el secado debe realizarse a temperatura ambiente y en un tiempo razonable. El uso de los carboxilatos de cobalto, y en particular de los octoatos de cobalto, ha sido, en efecto, ampliamente descrito y es una práctica común en toda la industria de la pintura (por ejemplo, J.H. Bieleman, en Additives for Coatings, ED. J.H. Bieleman, Wiley NCH, Weinheim, 2000, p. 202).

- 20 Sin embargo, el cobalto ha mostrado efectos cancerígenos en pruebas de inhalación in vivo. En general se supone que esta toxicidad está relacionada con el ión cobalto, ya que los compuestos ensayados tenían una solubilidad en agua relativamente alta y generaban concentraciones apreciables de ión cobalto. Los datos disponibles sobre la mayoría de los carboxilatos de cobalto estándar son tales que se justifica una grave preocupación por su carcinogenicidad, lo que hace problemático su futuro uso como desecantes en sistemas de pintura y tinta auto-oxidativos.

- 25 Mientras que el carboxilato de cobalto es un desecante primario, otros metales de transición como el manganeso también cumplen un papel en este procedimiento. El efecto de los carboxilatos de manganeso es más notable a temperaturas más altas, o bien a temperatura ambiente cuando se utilizan como desecante auxiliar con el cobalto. Las temperaturas más altas necesarias para el desarrollo de la actividad catalítica del manganeso como desecante primario son de alrededor de 80 °C, condiciones que se dan normalmente en las imprentas, y por lo tanto el uso de desecantes de manganeso en estas aplicaciones.

- 30 El documento GB-A-1232194 enseña la preparación y el uso de polímeros metálicos ácidos en pinturas anticorrosivas. Los productos producidos tienen grupos carboxilos libres que terminan la estructura, que se supone son la clave para formar una película protectora adherente sobre el acero. No se menciona una posible actividad como desecante, ya que los desecantes clásicos como el naftenato de cobalto se añaden efectivamente a la pintura.

- 35 El documento GB-A-550441 describe sales metálicas insolubles en agua de las rosinas polimerizadas. Este documento enseña que las sales de polímero contrarrestan las desventajas de las rosinas no polimerizadas e insolubles en agua existentes, a saber, su pulverulencia, su tendencia a la coalescencia y su bajo punto de fusión. No se enseña la reducida solubilidad acuosa de las rosinas polimerizadas en comparación con las no polimerizadas. Además, los productos descritos no son particularmente compatibles con los alquídicos, ya que no contienen funciones de éster en su estructura.

- 40 Aunque el manganeso es también un componente esencial de la vida, por ejemplo, como átomo central de la SOD (Super Óxido Dismutasa), existe una toxicología conocida sobre los compuestos de manganeso. Los carboxilatos de manganeso no se han clasificado todavía, pero se ha mostrado que los carboxilatos de manganeso liberan iones de manganeso en soluciones acuosas. Por lo tanto, está justificada la preocupación por la futura clasificación de los carboxilatos de manganeso.

- 45 Se sabe que la aplicación de tintas de impresión en prensas de impresión rotativas de funcionamiento rápido provoca la formación de un aerosol aéreo de finas gotas de tinta alrededor de la prensa de impresión. Como el principal riesgo para los trabajadores es, por lo tanto, la absorción por inhalación, es importante reducir la solubilidad en el agua, y por lo tanto la liberación de iones de manganeso a los valores de pH que se encuentran típicamente en los fluidos pulmonares, que es aproximadamente neutro.

- 50 La presente invención proporciona una nueva clase de compuestos portadores de cobalto y portadores de manganeso, que conservan los efectos catalíticos del cobalto y el manganeso en el secado oxidativo de los polímeros, al tiempo que evitan en gran medida los efectos tóxicos al reducir la disponibilidad de los iones de cobalto y manganeso en los sistemas acuosos.

Se ha mostrado en anteriores publicaciones de patentes no. US20120041133 A1 y EP2370534 A1 por el inventor de la presente solicitud que era posible reducir la solubilidad en agua, y además la concentración de iones de cobalto resultante al incluir el átomo de cobalto en una estructura polimérica. El aumento del peso molecular con la estructura molecular más compleja redujo la hidrólisis de los compuestos, de modo que no se alcanzaron los valores umbral de toxicidad. También se ha revelado que esto sólo fue posible con un peso molecular más bajo, que se reivindica que es de 3.000. Además, se reivindica que los compuestos estaban preferentemente libres de átomos de fósforo, nitrógeno o azufre.

La presente invención prevé el uso principal de las estructuras de uretano, de modo que las propiedades deseadas puedan obtenerse con un peso molecular medio más bajo, lo que resulta en una menor viscosidad y una mejor solubilidad.

Sumario de la invención

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

Una realización de un compuesto polímero en la presente invención comprende un polímero uretanizado portador de cobalto que tiene un contenido de cobalto de entre el 4% y el 6% en peso y un peso molecular medio no superior a 2500 Da.

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

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

También se describe en la presente memoria el procedimiento de preparación de los compuestos de polímero de la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de los compuestos de polímeros como se describen en el presente documento como catalizador para el secado de revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros insaturados y como catalizador de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados, en los que el compuesto de polímero es un polímero uretanizado portador de cobalto.

Descripción detallada

Compuestos

Una de las realizaciones de la presente invención se refiere a una serie de compuestos portadores de cobalto y/o compuestos portadores de manganeso para su uso como desecantes en revestimientos, pinturas y tintas.

En la presente invención se ha mostrado que es posible obtener un riesgo de toxicidad reducido mediante el uso de una estructura de poliuretano, introduciendo así nitrógeno en la molécula, con un peso molecular relativamente menor. Además, se ha encontrado que un peso molecular reducido da lugar a una reducción de la viscosidad, lo que constituye una ventaja adicional, ya que las sustancias de alta viscosidad son difíciles de dispersar en un sistema de recubrimiento, pintura o tinta.

En una realización de la presente invención, un compuesto polímero comprende un polímero uretanizado portador de cobalto y que tiene un contenido de cobalto preferentemente entre el 4% y el 6% en peso y un peso molecular medio de no más de 2500 Da. Son preferentemente presentados como soluciones en un solvente orgánico como el hexilenglicol.

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

Cabe señalar que un compuesto polímero "para su uso como agente de polimerización" tiene que ser al menos parcialmente soluble en los revestimientos, pinturas y tintas a los que se destina, que suelen estar basados en compuestos orgánicos, en particular en aceites como los aceites vegetales. El peso molecular medio puede estimarse a partir de las funcionalidades libres restantes del polímero y/o de las secuencias de síntesis del polímero, o mediante una técnica analítica apropiada. Los ácidos grasos son los ácidos carboxílicos preferidos, ya que esos polímeros de tipo alquídico son más compatibles con los aglutinantes alquídicos utilizados en pinturas y tintas. El compuesto de polímero de la invención presente tiene preferentemente un contenido de manganeso de 1% a 6% por peso. El compuesto de polímero puede ser insaturado para aumentar su solubilidad en aglutinantes insaturados para

pinturas o tintas, y para participar en el procedimiento de secado no sólo como catalizador. Según una realización, el compuesto polímero es completamente soluble en medios de tinta de impresión como las resinas de hidrocarburo o alquídicas, o cualquier mezcla de las mismas.

5 Los átomos de cobalto o los átomos de manganeso son preferentemente una parte integral del esqueleto del polímero. En otras palabras, los átomos de cobalto o los átomos de manganeso forman enlaces en la cadena del esqueleto de los polímeros. Este cobalto o manganeso enlazado confiere su pleno efecto catalítico al polímero, mientras que su solubilidad en el agua se suprime en gran medida.

En una realización preferente, el esqueleto uretanizado es alifático o aromático.

10 Además, los compuestos polímeros en la presente invención son típicamente insaturados, aunque las formas saturadas también son posibles. Las formas insaturadas tienen la ventaja de copolimerizarse con el principal aglutinante del sistema, lo que resulta en una solubilidad en agua aún menor de la pintura seca, lo que es una ventaja desde el punto de vista toxicológico. Consecuentemente, un compuesto en la presente invención comprende secuencias de carboxilato de manganeso, resultando de la reacción de una mezcla de ácidos grasos insaturados mono y dicarboxílicos.

15 Por otra parte, como estos compuestos tienen tendencia a polimerizarse más durante la síntesis, el uso de cantidades apropiadas de ácidos carboxílicos saturados puede ser ventajoso. Consiguientemente, en una realización de la invención presente, un compuesto comprende además ácidos dicarboxílicos y/o ácidos monocarboxílicos insaturados.

20 En una realización preferente en la invención, un compuesto tiene una viscosidad no superior a 5000 cP a 20°C medida con un viscosímetro de dos husillos de cono y placa de Brookfield.

Composiciones

Otra realización de la presente invención se refiere a una serie de composiciones de revestimientos, pinturas y tintas que comprenden un compuesto polímero descrito anteriormente como catalizador de curado.

25 En una realización preferente, se proporciona una composición de revestimiento, que comprende un aglutinante y un compuesto polímero de la presente revelación.

En una realización, se selecciona un polímero aglutinante del grupo formado por polímeros alquídicos y polímeros alquídicos modificados con aceite.

30 Otra realización se refiere a las formulaciones de revestimientos en las que un compuesto de polímero uretanizado portador de cobalto de la presente invención se utiliza como único desecante en un sistema de pintura o tinta. La concentración de cobalto resultante en una pintura o tinta lista para usar está típicamente en el intervalo de 0,02% a 0,06% en peso, calculado sobre el peso del aglutinante auto-oxidativo del sistema.

35 En otra realización de composiciones de compuestos polímeros uretanizados portadores de manganeso, opcionalmente se puede añadir a la composición un compuesto portador de cobalto, como un carboxilato de cobalto o un carboxilato de cobalto polimérico. El aglutinante comprende preferentemente un polímero modificado por un ácido graso insaturado. El compuesto de polímero puede ser adaptado para copolimerizar con este aglutinante.

En un ejemplo, la composición de revestimiento tiene un contenido de manganeso del 0,01% al 0,5% en peso en el aglutinante.

40 Según una realización, las composiciones se preparan como soluciones en un solvente orgánico o una mezcla de varios solventes orgánicos. El disolvente o disolventes, por ejemplo, pueden seleccionarse a partir de xileno, tolueno, white spirit, D40, D60 y ésteres de ácidos grasos.

45 Los compuestos de polímeros uretanizados portadores de cobalto de la presente invención también son aplicables a los compuestos para su uso como agentes de curado en poliésteres insaturados. Ventajosamente, los compuestos descritos en la presente memoria proporcionan una dispersión eficaz y homogénea en matrices de composites basadas en poliéster insaturado y proporciona una curación eficaz de los mismos. Por el contrario que en aplicaciones de recubrimiento, pintura y tinta donde el oxígeno del ambiente sirve como iniciador, un iniciador de peróxido es necesario para aplicaciones de composites para iniciar la curación.

Procedimientos de síntesis general

Una realización en la presente invención pertenece a los procedimientos de preparación de los compuestos de polímero como se describen en la presente memoria.

50 Los procedimientos se basan en la reacción de una materia prima portadora cobalto o portadora de manganeso con un polímero ácido funcional o una mezcla de ácidos carboxílicos polibásicos y monobásicos, obteniéndose así un

primer compuesto intermedio; y posteriormente este compuesto intermedio se hace reaccionar con un isocianato polifuncional. En una realización, una materia prima portador cobalto es el hidróxido de cobalto y en otra realización, una materia prima portadora de manganeso es una sal u óxido de manganeso, preferiblemente acetato de manganeso.

- 5 Preferentemente, este procedimiento se inicia haciendo reaccionar una cantidad subestequiométrica de hidróxido de cobalto o acetato de manganeso tetrahidratado con una mezcla de ácidos poli y mono carboxílicos, como primer paso. Este paso se lleva a cabo en un disolvente apropiado. Se tiene cuidado de eliminar el agua de reacción y el ácido acético en la medida de lo posible. La polimerización ulterior se realiza entonces con el isocianato polifuncional, comúnmente un isocianato bifuncional.
- 10 Los ácidos carboxílicos divalentes adecuados son los ácidos grasos diméricos, el ácido ortoftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido maleico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido sebácico, el ácido dodecanoico o cualquier mezcla de los mismos. Opcionalmente, se añaden ácidos monobásicos, como los ácidos grasos saturados o insaturados después de una reacción con dienos, ácido neodecanoico, ácido nafténico, ácido isononanoico, ácido esteárico o cualquier mezcla de los mismos.
- 15 Los isocianatos adecuados son preferentemente los isocianatos difuncionales como el diisocianato de tolueno, el diisocianato de isofozona y similares. Las mezclas de di y monoisocianatos también pueden ser usadas para controlar el peso molecular promedio.

Este esquema de reacción es aplicable a cualquier metal multivalente que se pueda obtener en forma reactiva. Metales como el Ce, Zr, V, Sr, y Pb pueden ser utilizados.

- 20 La composición también puede modificarse añadiendo como diluyentes polímeros no portadores de cobalto o polímeros no portadores de manganeso. Los disolventes pueden dejarse, eliminarse o cambiarse para ajustar la viscosidad final del producto listo para usar.

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

- 25 Se conocen varios procedimientos para determinar el peso molecular de este tipo de compuestos. Un procedimiento primario normal utilizado es el GPC (Cromatografía de Permeación en Gel). Los análisis se realizaron en una columna de poliestireno, con muestras diluidas en tetrahidrofurano. Se utilizaron estándares de poliestireno para la calibración, y después se comprobó el procedimiento en aceites vegetales y aceites corporales normales para su verificación. Antes de la inyección, las muestras se descomponían y se volvieron a calcular los pesos moleculares de la sustancia original.
- 30

Los preparativos normalmente daban como resultado un contenido final de cobalto entre el 4% y el 6% a una viscosidad adecuada. Los pesos moleculares medios no excedieron los 2000 Da.

Los preparativos normalmente daban como resultado un contenido final de manganeso del 1% al 6% con una viscosidad adecuada. Los pesos moleculares medios no excedieron los 2000 Da.

- 35 Uso de los compuestos

Otras realizaciones en la presente invención se refieren al uso de los compuestos de polímeros como se describen en el presente documento como catalizadores para el secado de revestimientos, pinturas y tintas basados en polímeros insaturados.

- 40 Otra realización se refiere al uso de los compuestos de polímeros portadores de cobalto, descritos en la presente memoria como catalizadores de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados.

Ejemplos de compuestos polímeros portadores de cobalto

Ejemplo 1

- 45 En un matraz de reacción de vidrio, y bajo manto de nitrógeno, se hizo una mezcla de 100 partes de ácidos grasos diméricos, 150 partes de ácidos grasos de aceite de soja, 150 partes de ácidos grasos de aceite de linaza y 200 partes de xileno.

Esta mezcla se calentó a 120°C y luego gradualmente se añadieron 34 partes de hidróxido de cobalto, destilándose el agua de reacción. La reacción se terminó aumentando la temperatura a 140°C. Luego se aplicó gradualmente un vacío parcial, de tal manera que se destiló más de la mitad de la cantidad original de xileno, asegurando así un contenido de agua lo suficientemente bajo para el siguiente paso. La temperatura se redujo entonces a 115 °C.

Luego se añadieron 21 partes de diisocianato de tolueno y la mezcla de reacción se mantuvo agitando durante dos horas, tras lo cual la temperatura se elevó de nuevo a 160°C y se mantuvo durante 2 horas para obtener una mayor polimerización.

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

Ejemplo 2

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

- 10 Esta mezcla se calentó a 120°C y luego gradualmente se añadieron 34 partes de hidróxido de cobalto, destilándose el agua de reacción. La reacción se terminó aumentando la temperatura a 140 °C. Luego se aplica gradualmente un vacío parcial de tal manera que se destila más de la mitad de la cantidad original de xileno, asegurando así un contenido de agua lo suficientemente bajo para el siguiente paso.

La temperatura se redujo entonces a 115°C.

- 15 Luego se añadieron 22 partes de diisocianato de isoforona y se agitó la mezcla de reacción durante dos horas para obtener una mayor polimerización.

El xileno fue entonces retirado bajo un vacío de 40 mm Hg, y la mezcla de reacción resultante fue diluida al 4% de cobalto con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

Ejemplo 3

- 20 En un matraz de reacción de vidrio, y bajo el manto de nitrógeno, se hizo una mezcla de 80 partes de ácidos grasos diméricos, 17 partes de ácidos dodecanedioicos, 150 partes de ácidos grasos de soja, 150 partes de ácidos grasos de aceite de girasol y 200 partes de xileno.

- 25 La mezcla se calentó a 120 °C y luego gradualmente se añadieron 34 partes de hidróxido de cobalto, destilándose el agua de reacción. La reacción se terminó aumentando la temperatura a 140°C. Luego se aplicó un vacío parcial de tal manera que se destiló más de la mitad de la cantidad original de xileno, asegurando así un contenido de agua lo suficientemente bajo para el siguiente paso.

La temperatura se bajó entonces a 115°C.

Luego se añadieron 22 partes de diisocianato de isoforona y se agitó la mezcla de reacción durante dos horas para obtener una mayor polimerización.

- 30 El xileno fue entonces retirado bajo una presión absoluta de 40 mm Hg, y la mezcla resultante fue diluida al 4% de cobalto con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

Ejemplo 4

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

La mezcla se calentó a 120°C y luego gradualmente se añadieron 34 partes de hidróxido de cobalto, destilándose el agua de reacción. La reacción se terminó aumentando la temperatura a 140 °C. Luego se aplicó un vacío parcial de tal manera que se destiló más de la mitad de la cantidad original de xileno, asegurando así un contenido de agua lo suficientemente bajo para el siguiente paso de la reacción.

- 40 La temperatura se bajó entonces a 115°C.

Luego se añadieron 21 partes de diisocianato de tolueno y la mezcla se agitó durante 2 horas para permitir una mayor polimerización.

El xileno fue retirado bajo una presión absoluta de 40 mm Hg, y el producto resultante fue diluido al 4% de Co con una mezcla de alcohol de diacetona y hexilenglicol.

- 45 **Ejemplo 5**

Se probó el rendimiento de las sustancias de los ejemplos 1 a 4 en cuanto a su capacidad como desecante.

5 Por lo tanto, un barniz fue hecho usando un alquídico de aceite largo disponible comercialmente suministrado como una solución al 70% en peso en disolvente alifático. La solución alquídica se diluyó al 60% de contenido no volátil para la viscosidad de la aplicación y luego se separaron cuatro porciones y se añadieron a cada sustancia desecante para obtener un contenido de cobalto del 0,05% de Co en peso en la resina alquídica. Estos preparados se sometieron a pruebas de velocidad de secado con una solución estándar de 2-etilhexanoato de cobalto disponible en el mercado (EGEDry 12161 6% de cobalto) añadida al mismo 0,05% de cobalto en peso en la resina alquídica.

Las películas se aplicaron en placas de vidrio con un aplicador tipo cuchilla raspadora, y los tiempos de secado se registraron en condiciones estándar de 20 °C y 60% a 70% de humedad relativa. El espesor de la película seca era de 80 μ.

10 Resultados:

Sustancia	Evaporación de disolventes	Ligeramente seco	Muy seco
Ejemplo 1	30 minutos	1h 22 min	6h 45 min
Ejemplo 2	34 minutos	1h 15 min	6h 10 min
Ejemplo 3	29 minutos	1h 29 min	7h 20 min
Ejemplo 4	33 minutos	1h 18 min	6h 30 min
Estándar	33 minutos	1h 14 min	6h 50 min

Ejemplo 6

El rendimiento de las sustancias de los ejemplos 1 a 4 se probó como acelerador de curado de poliéster.

15 Se mezclaron 100 partes de resina de poliéster insaturada con 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto), acelerador de curado de poliéster estándar (catalizador) de 0,2 phr (por cada cien de resina). Después de que la muestra se llevó a 25°C en un baño de agua, se mezclaron 2 phr del iniciador de poliéster Butanox M 60 de AkzoNobel en la preparación y se registró el tiempo de gelificación, el tiempo pico, la temperatura de gelificación y la apariencia final. Lo mismo se repitió para las sustancias de los ejemplos 1 a 4 en lugar del estándar de 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto).

Los resultados se resumen a continuación:

Promotor de poliéster	Tiempo gelif.	Tiempo pico	Temperatura pico	Apariencia
Ejemplo 1	15 min 20 seg.	28 min 15 seg	147 °C	Púrpura claro
Ejemplo 2	14 min 11 seg	29 min 06 seg	151°C	Púrpura claro
Ejemplo 3	13 min 55 seg	27 min 18 seg	144°C	Púrpura claro
Ejemplo 4	14 min 39 seg	31 min 04 seg	137°C	Púrpura claro
Estándar	13 min 33 seg	26 min 30 seg	154°C	Púrpura claro

20

Ejemplo 7

Las solubilidades de las sustancias obtenidas en los ejemplos 1 a 4 se sometieron a nuevas pruebas de solubilidad en el líquido pulmonar sintético, de acuerdo con la directriz 105 de la OECD para este tipo de pruebas. Se eligió el procedimiento del frasco.

25 Se preparó un fluido alveolar sintético disolviendo 0,9 g de cloruro de sodio en agua.

A 100 ml de líquido alveolar sintético se añadió 1 g de la sustancia de prueba en un matraz cerrado y bajo atmósfera inerte. El matraz se agitó durante 24 horas a 25°C y se dejó reposar durante 2 horas. Una porción de la capa de agua fue filtrada y analizada por contenido de cobalto con espectrometría de absorción atómica.

Los resultados son los siguientes:

Sustancia	Concentración de cobalto
Ejemplo 1	16 mg/l
Ejemplo 2	14 mg/l
Ejemplo 3	28 mg/l

Sustancia	Concentración de cobalto
Ejemplo 4	34 mg/l
El 2-etilhexanoato de cobalto estándar	960 mg/l

Ejemplos de compuestos polímeros portadores de manganeso

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la síntesis del compuesto polímero, su composición, solubilidad y actividad como desecante.

5 Síntesis

En un recipiente de reacción de fondo redondo de vidrio, equipado con un agitador, entradas para reactivos líquidos y sólidos, una entrada para gas inerte, control de temperatura, una salida para productos de reacción gaseosa, se introdujeron 100 g de ácidos grasos diméricos y 700 g de ácidos grasos de aceite de girasol. A continuación, a una temperatura de 100 °C y bajo nitrógeno, se añadieron lentamente 175 g de acetato de manganeso tetrahidratado bajo una vigorosa agitación, dejando que los subproductos de la reacción, el agua y el ácido acético escaparan. Se supuso que la reacción se había completado cuando ya no se había evaporado más agua o ácido acético de la mezcla de reacción a una temperatura de 110 °C.

Se añadieron 200 g de xileno y se elevó la temperatura a 145 °C. El recipiente de reacción estaba equipado con un separador agua/xileno para devolver el xileno hervido al recipiente de reacción. Se añadió más xileno para obtener una corriente de reflujo constante de xileno a una temperatura de 160 °C.

La mezcla de reacción fue luego enfriada a 120 °C y se añadieron 54 g de diisocianato de isoforona lentamente y se dejó reaccionar durante un período de 4 horas.

Se obtuvo una masa muy viscosa de color marrón. Este producto se disolvió en 150 g de hexilenglicol, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se determinó el contenido de manganeso y se ajustó al 4% del peso total con más hexilenglicol.

Composición y peso molecular

El producto final fue un líquido marrón claro con las siguientes propiedades básicas:

- contenido de manganeso: 4 % p/p
- de contenido no volátil: 83,2%
- viscosidad: 1,3 Pa.s a 20°C

El compuesto del ejemplo fue analizado mediante una AAS (Espectroscopia de Absorción Atómica). Una muestra del producto obtenido se diluyó en THF, un disolvente estándar para este tipo de análisis, y se obtuvo un cromatograma utilizando una columna de poliestireno y un detector de tipo índice de refracción. El peso molecular medio del compuesto polímero sintetizado asciende a 1450 Dalton.

A continuación se ilustran las prestaciones de los productos obtenidos, en cuanto a solubilidad acuosa, y como desecante.

Solubilidad acuosa

La solubilidad en agua del compuesto del ejemplo se determinó mediante la prueba estándar según el procedimiento descrito en OECD 105. En este procedimiento, una muestra con una cantidad elegida de manera que produjera una solución acuosa saturada se molió hasta obtener un polvo fino y se agitó con agua destilada a una temperatura de 20 °C. Después de 24 horas se dejó enfriar esta suspensión hasta los 20 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas más. Después de la filtración, la concentración de manganeso en el filtrado se determinó por espectrometría de absorción atómica. La solubilidad del compuesto polímero de manganeso se encontró que era menor de 10 mg Mn/kg.

Esta prueba también se realizó en el octoato de manganeso, un desecante de referencia de uso común en la industria de la pintura y la tinta de impresión. La solubilidad del octoato de referencia es de 165 mg Mn/kg.

Actividad desecante

El manganeso se considera un desecante primario sólo a temperaturas elevadas. Sin embargo, también ha mostrado ser útil a temperatura ambiente cuando se combina con desecantes a base de cobalto.

5 Para evaluar la actividad de secado de los compuestos de polímeros inventados, se realizó una prueba de secado con una resina alquídica estándar: una resina alquídica larga de aceite de soja preparada con un 70% de contenido no volátil, un valor típico para una pintura decorativa estándar con disolvente se utilizó para este fin. El alquídico se diluyó primero al 60% de contenido no volátil con un destilado de petróleo libre de grupos aromáticos (Exxsol D40), y luego se añadieron los desecantes.

Para los desecantes, se eligieron combinaciones con carboxilatos estándar de calcio y circonio como desecantes auxiliares. Como combinación adicional, se preparó una mezcla de carboxilato de cobalto con el compuesto polímero según este ejemplo. Los desecantes se mezclaron con la resina alquídica, lo que dio como resultado las concentraciones desecantes que se muestran en la Tabla 1.

10 Tabla 1: Concentraciones desecantes

Composición	Ca %	Zr %	Co %	Mn %	Compuesto de Mn
I	0,2	0,1		0,05	ejemplo
II	0,2	0,1		0,05	octoato
III			0,025	0,025	ejemplo
IV			0,025	0,025	octoato

15 Las diferentes pinturas se aplicaron con un aplicador en una placa de vidrio. El grosor de la capa húmeda era de 75 μm . La temperatura de secado era de 20 °C y la humedad relativa del aire del 60 al 70%. El procedimiento de secado fue supervisado en un registrador de tiempo de secado que operaba a 2 cm/h, con puntas de aguja de 1 mm. Los diferentes tiempos de secado son reportados en la tabla 2.

Tabla 2: Tiempos de secado

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

20 Parece que de 0,025% de Mn en los sólidos de resina alquídica era una cantidad suficiente o incluso óptima. Los resultados muestran una clara ventaja de la utilización del compuesto polímero de manganeso, resultado que se supone que proviene de la copolimerización de los compuestos con la resina alquídica.

El octoato de manganeso permanece como una sustancia extraña en la composición final. El resultado de la combinación manganeso-cobalto muestra tiempos de secado aún más rápidos, en línea con los requisitos de la industria de la pintura para sistemas alquídicos de secado al aire.

Ejemplo 2

25 Este ejemplo ilustra la importancia del exceso de funcionalidad básica de los polímeros.

Para demostrar este efecto, se repitió la síntesis en el ejemplo añadiendo un exceso de ácido orgánico durante la síntesis. En este caso, el ácido orgánico elegido fue el ácido 2-etilhexanoico. Las pruebas de solubilidad acuosa se hicieron de acuerdo con la OECD 105.

30 Se puede apreciar que la solubilidad acuosa aumenta con el valor ácido del polímero. Aunque todavía es aceptable, se recomienda una solubilidad de menor de 50 mg/l de Mn. Por consiguiente, se prefiere un valor ácido de menor de 40 mg KOH/g. Esto contrasta con la técnica anterior, como el documento GB-A-1232194 que describe los polímeros ácidos que contienen metal para su uso en aplicaciones de protección contra la corrosión.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un compuesto polímero para su uso como agente de polimerización en revestimientos, pinturas o tintas, **caracterizado porque** el compuesto polímero comprende un polímero uretanizado portador de cobalto y tiene un contenido de cobalto de entre el 4% y el 6% en peso y un peso molecular medio no superior a 2500 Da, o un polímero uretanizado portador de manganeso y tiene un contenido de manganeso de entre el 1% y el 6% en peso y un peso molecular medio no superior a 2000 Da.
- 2.** Compuesto polímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto polímero comprende además ácidos carboxílicos mono y dibásico.
- 10 **3.** Compuesto polímero según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** al menos parte de los ácidos carboxílicos dibásicos son ácidos diméricos insaturados derivados de ácidos grasos naturales.
- 4.** Compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión, incluidas las resinas de hidrocarburo, las resinas alquídicas o cualquier mezcla de las mismas.
- 15 **5.** Compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el cobalto o el manganeso es parte integral de una esqueleto del compuesto polímero.
- 6.** Compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** tiene una viscosidad no superior a 5000 cP a 20°C.
- 7.** Una composición desecante, que comprende el compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 disuelto en un disolvente que incluye hexilenglicol.
- 20 **8.** Una composición de revestimiento que comprende un aglutinante basado en polímeros modificados con ácidos grasos insaturados y el compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 9.** Composición de revestimiento según la reivindicación 8, **caracterizada porque** la composición de revestimiento también comprende un compuesto portador de cobalto en el que el compuesto polímero es un polímero uretanizado portador de manganeso.
- 25 **10.** Composición de revestimiento según la reivindicación 8, **caracterizada porque** el contenido de cobalto es de 0,02% a 0,06% en peso en base de aglutinante.
- 11.** Composición de revestimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizada porque** el contenido de manganeso es de 0,01% a 0,5% en peso en base de aglutinante.
- 30 **12.** Procedimiento de preparación de un compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 **caracterizado porque** comprende:
 hacer reaccionar una de las materias primas portadoras de cobalto o portadoras de manganeso con una mezcla de ácidos poli y mono carboxílicos; y
 polimerizar el producto de la reacción con un isocianato polifuncional.
- 35 **13.** Uso del compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador de curado en una composición de revestimiento a base de polímeros.
- 14.** Uso del compuesto polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador de polimerización para el endurecimiento de poliésteres insaturados cuando el compuesto polímero es un polímero uretanizado con cobalto.