

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 901**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/48** (2006.01)

**C09D 167/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2016 PCT/GB2016/053978**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17103620**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16813130 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023 EP 3390486**

54 Título: **Composición de recubrimiento curable por oxidación**

30 Prioridad:

**18.12.2015 EP 15201090**

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

**10.07.2023**

73 Titular/es:

**MILLIKEN INDUSTRIALS LIMITED (100.0%)**

**Beech Hill Plant, Gidlow Lane**

**Wigan, Lancashire WN6 8RN, GB**

72 Inventor/es:

**MAAIJEN, KARIN y**

**HAGE, RONALD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 945 901 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento curable por oxidación

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una formulación de recubrimiento curable por oxidación que comprende una resina de base alquídica curable por oxidación y un complejo que comprende un quelante capaz de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres o cuatro átomos de nitrógeno y un ion de manganeso, pudiendo estar cada uno de los quelantes opcionalmente complejado con uno o dos iones de manganeso. Las formulaciones pueden ser pinturas u otras composiciones de recubrimiento curables por oxidación. La invención también proporciona métodos para hacer dichas formulaciones y las composiciones resultantes del curado de dichas formulaciones.

15 **Antecedentes de la invención**

Las resinas alquídicas son un aglutinante bien conocido y dominante en muchas pinturas curables por oxidación y otros recubrimientos a base de disolvente. Las pinturas de emulsión alquídica, en las que la fase continua es acuosa, también están ampliamente disponibles comercialmente. Las resinas alquídicas se producen por la reacción de polioles con ácidos o anhídridos carboxílicos. Para hacerlas susceptibles a lo que comúnmente se denomina un proceso de secado, algunas resinas alquídicas se hacen reaccionar con triglicéridos insaturados u otra fuente de insaturación. Las plantas y los aceites vegetales, tales como el aceite de linaza, se utilizan frecuentemente como fuente de triglicéridos. En estos procesos de secado, los grupos insaturados, en particular los dobles enlaces carbono-carbono, pueden reaccionar con el oxígeno del aire, provocando la reticulación de los aceites, forman una red tridimensional y se endurecen. Este proceso de curado por oxidación, aunque no es un secado, da la apariencia de secado y a menudo y en el presente documento se denomina como tal. La cantidad de tiempo necesaria para el secado depende de varios factores, que incluyen los constituyentes de la formulación de la resina alquídica y la cantidad y naturaleza de la fase continua líquida (por ejemplo, el disolvente) en la que se formula la resina alquídica.

La formación de películas es el resultado de las químicas de autooxidación y polimerización que se producen durante el secado de las resinas de base alquídica. Se producirá en ausencia de catalisis. Sin embargo, es habitual incluir en las formulaciones de resinas curables cantidades pequeñas, es decir, catalíticas, de sales metálicas opcionalmente orgánicas, a menudo denominadas secantes de metales, que catalizan la polimerización del material insaturado para formar la red tridimensional.

Los secantes utilizados para los recubrimientos a base de disolventes son a menudo carboxilatos de alquilo, normalmente carboxilatos C<sub>6-18</sub>, de metales tales como cobalto, manganeso, plomo, circonio, cinc, vanadio, estroncio, calcio y hierro. Estos carboxilatos de metales se denominan a menudo jabones de metales. Los metales con actividad *redox*, tales como manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, potencian la formación de radicales y, por tanto, el proceso de curado por oxidación, mientras que los denominados secantes secundarios (a veces denominados secantes auxiliares), tales como complejos basados en estroncio, circonio y calcio, potencian la acción de los metales con actividad *redox*. A menudo, estos jabones se basan en carboxilatos de alquilo de cadena media, tales como 2-etil-hexanoato. Las unidades lipófilas de dichos jabones potencian la solubilidad del secante en las pinturas a base de disolvente y otras composiciones de recubrimiento curables por oxidación.

Además de los jabones de metales, pueden utilizarse como secantes varios secantes de metales que son complejos de metales *redox* que contienen ligandos orgánicos, por ejemplo, complejos de manganeso que comprenden 2,2'-bipiridina (bpi).

La formación de una piel o de grumos es un problema que se observa en muchas formulaciones con base oleosa (es decir, a base de disolventes orgánicos) y, en particular, en las resinas alquídicas a base de disolventes orgánicos, como consecuencia de la oxidación durante el almacenamiento o el transporte. Así, las reacciones de polimerización oxidativa pueden provocar la formación de una piel antes de la aplicación, así como el secado previsto tras la aplicación. Como se ha hecho alusión anteriormente, estas reacciones de polimerización pueden ser desencadenadas por radicales generados por la acción de secantes de base metálica, por ejemplo, secantes que contengan cobalto, manganeso o hierro. En otras palabras, la causa de la formación de la piel suele estar asociada a la presencia de secantes de metales.

Aunque los secantes de cobalto se han empleado durante muchos años como secantes de pintura, existe un deseo de desarrollar alternativas, sobre todo porque es posible que los jabones de cobalto deban registrarse como materiales cancerígenos. Los secantes de pintura a base de hierro y de manganeso, en particular, han recibido una atención considerable en los últimos años en la bibliografía académica y de patentes como alternativas a los secantes a base de cobalto. Para consultar algunas publicaciones académicas recientes que abordan este tema en detalle, véanse las publicaciones de J H Bieleman (en *Additives in Plastics and Paints*, *Chimia*, *infra*); J H Bieleman (*Marcomol. Symp.*, 187, 811 (2002)); y R E van Gorkum y E Bouwman (*Coord. Chem. Rev.*, 249, 1709 (2005)).

El documento WO 03/093384 A1 (Ato B.V.) describe el uso de biomoléculas reductoras en combinación con sales o

complejos de metales de transición basados en pirazoles, aminas alifáticas y aromáticas, bpi, 1,10-fenantrolina (fen) y 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me<sub>3</sub>TACN).

5 El documento WO 03/029371 A1 (Akzo Nobel N.V.) describe el uso de complejos que comprenden compuestos de base de Schiff para mejorar el secado de recubrimientos, complejos en los que al menos un grupo solubilizante está unido covalentemente al ligando orgánico.

10 El documento EP 1382648 A1 (Universiteit Leiden) describe el uso de complejos de manganeso con acetilacetato y ligandos donadores de nitrógeno bidentados en el secado de pinturas.

El documento WO 2008/003652 A1 (Unilever PLC *et al.*) describe el uso de clases específicas de ligandos nitrogenados tetradentados, pentadentados o hexadentados unidos a iones de manganeso y de hierro como secantes para el curado de resinas de base alquídica.

15 El documento WO 2012/079624 A1 (PPG Europe BV) describe composiciones de recubrimiento de base alquídica que comprenden complejos que contienen hierro y manganeso en combinación con sales potásicas de un ácido orgánico. El documento WO 2013/045475 A1 (PPG Europe BV) describe composiciones que comprenden ligandos alquídicos modificados y complejos que contienen hierro y manganeso. El documento WO 2015/082553 A1 (PPG Europe BV) describe composiciones secantes para dos composiciones de recubrimiento oxidables de base alquídica, composiciones que comprenden al menos un complejo de hierro con al menos una sal de manganeso, cerio, vanadio o cobre de un ácido carboxílico y al menos un ligando.

25 Oyman *et al.* describen el secado por oxidación de pinturas alquídicas mediante [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Z O Oyman *et al.*, Surface Coating International Part B - Coatings Transaction, 88, 269 (2005)). Los documentos WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1 y WO 2011/098587 A1 (todos de DSM IP Assets B.V.) describen el uso de diversos complejos dinucleares de manganeso con Me<sub>3</sub>TACN como ligando para el secado de pinturas. Los documentos WO2013/092441 y WO2013/092442 (todos de Akzo Nobel Coatings International BV) describen el uso en composiciones de recubrimiento de mezclas de sales de Mn con un exceso molar de Me<sub>3</sub>TACN como ligando con respecto a la sal de Mn, o un exceso molar de sales de Mn con respecto al Me<sub>3</sub>TACN. El documento WO2014/095670 (Akzo Nobel Coatings International BV) reivindica mezclas de complejos dinucleares de Mn con Me<sub>3</sub>TACN como ligando con ligando adicional de Me<sub>3</sub>TACN en las formulaciones de pintura/recubrimiento.

35 El documento WO 2014/122432 A1 (Chemsenti Limited) describe el uso de quelantes con puente basados en bis-triazaciclono-nano para el curado de resinas curables de base alquídica.

El documento WO 2012/092034 A2 (Dura Chemicals, Inc.) describe el uso de un metal de transición y un ligando basado en porfirina como secante para composiciones de resina.

40 El documento WO 2014/122434 A1 (Catexel Limited) describe el uso de quelantes basados en diazacicloalcanos para el curado de resinas curables de base alquídica.

45 Se conoce el uso de mezclas de sales metálicas y ligandos para potenciar el secado de formulaciones de pintura. Por ejemplo, W H Canty, G K Wheeler y R R Myers (Ind. Eng. Chem., 52, 67 (1960)) describen la capacidad de secado de una mezcla de jabón de fen y Mn, que es similar a la de los complejos Mn-fen preparados. Las mezclas de bpi y jabones de manganeso presentan un mejor rendimiento de secado que los jabones de manganeso sin bpi (véase P K Weissenborn y A Motiejauskaite, Prog. Org. Coat., 40, 253 (2000)). También, R van Gorkum *et al.* (Inorg. Chem., 43, 2456 (2004)) describen que la adición de bpi a Mn(acetilacetato)<sub>3</sub> produce una aceleración del rendimiento de secado, y lo atribuyen a la formación de complejos de manganeso-bipiridina. El uso de complejos de manganeso con acetilacetato y ligandos donadores de nitrógeno bidentados en el secado de pinturas también se ha descrito en el documento EP 1382648 A1 (Universiteit Leiden).

50 En el documento WO 2012/093250 A1 (OMG Additives Limited) se describe que, poniendo en contacto una solución acuosa de iones de metales de transición y ligandos polidentados con formulaciones de base alquídica, la formulación resultante muestra una menor tendencia a la formación de escamas en comparación con la introducción de iones de metales y ligandos polidentados en medios no acuosos.

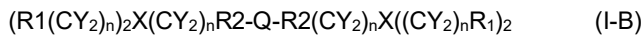
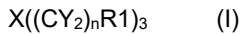
55 A partir de la bibliografía reciente puede deducirse, incluyendo la bibliografía de patentes, publicada en el campo de las formulaciones de recubrimiento curables por oxidación, por ejemplo, a partir de los documentos WO 2008/003652 A1, WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1, WO 2011/098587 A1 y WO 2012/092034 A2, que las velocidades de curado ventajosas de las resinas curables por oxidación, por ejemplo, de resinas de base alquídica, son el resultado del uso de secantes de metales que comprenden ligandos que dan lugar a complejos de metales de transición-ligando relativamente estables. En general, cuando se utilizan ligandos polidentados, es decir, ligandos que se unen a un ion de metal a través de más de un sitio donador, se observa una mejora en la estabilidad de los complejos de metales resultantes en diferentes estados *redox* en comparación con los complejos correspondientes en los que se utilizan ligandos monodentados.

Sin embargo, sigue existiendo en la técnica la necesidad de formulaciones curables por oxidación para disponer de otras formulaciones curables, que no necesiten comprender secantes a base de cobalto, pero que, sin embargo, presenten unas velocidades de curado aceptables. También, sigue existiendo la necesidad, en el campo de las formulaciones de base alquídica curables por oxidación, de poder proporcionar una formulación que, por un lado, mejore el problema de la formación de escamas tras el almacenamiento de dichas formulaciones que comprenden secantes con base metálica y, por otro lado, requiere menos modificaciones por parte de los fabricantes de composiciones de recubrimiento curables por oxidación adecuadas para su aplicación que las formulaciones existentes de base alquídica curables por oxidación que carecen esencialmente de secantes de base metálica. Se pretende que la presente invención resuelva estas necesidades.

**Sumario de la invención**

Hemos descubierto que complejos de metales de transición, de manganeso, que comprenden quelantes específicos, capaces de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres o cuatro átomos de nitrógeno, son eficaces para acelerar el curado de las formulaciones de recubrimiento curables por oxidación.

Vista desde un primer aspecto, por lo tanto, la invención proporciona una formulación que comprende una resina curable de base alquídica curable por oxidación y un quelante, que es de las fórmulas (I) o (I-B):



(en donde:

el o cada X es N o CZ, en donde R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-24</sub>-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, alquil C<sub>1-24</sub>arilo C<sub>6-10</sub>-O-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> y alquil C<sub>1-24</sub>arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>;

n es 0 si X = CZ y 1 si X = N;

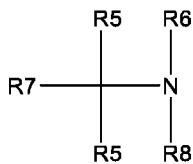
cada Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;

cada -R<sub>1</sub> se selecciona independientemente entre -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub>; -CY<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>, en el que R<sub>3</sub> y el átomo de nitrógeno N al que está unido representan un grupo heterocicloalquilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-6</sub>, que está conectado al resto CY<sub>2</sub> adyacente a través del átomo de nitrógeno N; o representa un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado entre piridin-2-ilo, pirazin-2-ilo, quinolin-2-ilo, pirazol-1-ilo, pirazol-3-ilo, pirrol-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, pirimidin-2-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,3-triazol-2-ilo, 1,2,3-triazol-4-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y tiazol-2-ilo;

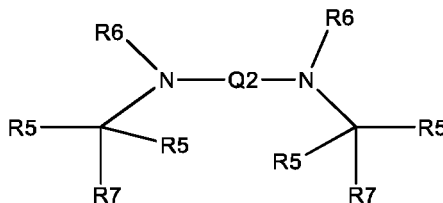
ambos restos -R<sub>2</sub>-, si están presentes, se seleccionan independientemente entre un grupo heteroarileno opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado entre piridin-2,6-diilo, pirazin-2,6-diilo, quinolin-2,8-diilo, pirazol-1,3-diilo, pirrol-2,5-diilo, imidazol-1,4-diilo, imidazol-2,5-diilo, pirimidin-2,6-diilo, 1,2,3-triazol-2,5-diilo, 1,2,4-triazol-1,3-diilo, 1,2,4-triazol-3,5-diilo y tiazol-2,4-diilo;

Q representa un puente seleccionado del grupo que consiste en un resto alquileno C<sub>1-6</sub>, un resto arileno C<sub>6-10</sub> o un resto que comprende una o dos unidades de alquileno C<sub>1-3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6-10</sub>, puente que está opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1-24</sub> y grupos OH seleccionados independientemente);

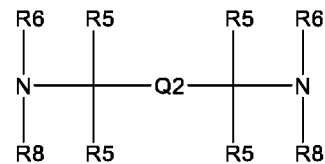
o es de las fórmulas (II), (II-B) o (II-C):



(II)



(II-B)



(II-C)

(en donde:

cada -R<sub>5</sub> se selecciona independientemente entre -CH<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>9</sub> o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado entre piridin-2-ilo, pirazin-2-ilo, quinolin-2-ilo, pirazol-1-ilo, pirazol-3-ilo, pirrol-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, pirimidin-2-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo,

1,2,3-triazol-2-ilo, 1,2,3-triazol-4-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y tiazol-2-ilo);

el o cada -R6 representa independientemente -R10-R11;

el o cada -R7 y el o cada -R8 representa independientemente hidrógeno o un grupo seleccionado entre alquilo C<sub>1-18</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, heteroarilo C<sub>5-10</sub>, aril C<sub>6-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub> y heteroaril C<sub>5-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub>, cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, a condición de que ningún -R7 o -R8 puede ser una de las posibilidades permitidas para -R5; el o cada -R10- representa independientemente alqueno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>;

el o cada -R11 representa independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, heteroarilo C<sub>5-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, heteroaril C<sub>5-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, un grupo -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>;

cada -NR<sub>9</sub> representa independientemente un resto en el que R<sub>9</sub> y el átomo de nitrógeno N al que está unido representan un grupo heterocicloalquilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-20</sub>, que está conectado al resto del quelante a través del átomo de nitrógeno N; y

Q2 representa un puente seleccionado del grupo que consiste en un resto alqueno C<sub>1-6</sub>, un resto arileno C<sub>6-10</sub> o un resto que comprende una o dos unidades de alqueno C<sub>1-3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6-10</sub>, puente que está opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1-24</sub> y grupos OH seleccionados independientemente),

comprendiendo la formulación un complejo que comprende el quelante y un ion de manganeso, en donde el complejo no se ha aislado del medio en el que se preparó.

El quelante de la formulación es parte de un complejo que comprende un ion de manganeso.

Vista desde un segundo aspecto, la invención proporciona un método de preparación de una formulación de acuerdo con el primer aspecto de la invención, método que comprende poner en contacto una composición que comprende una resina de base alquídica con una composición que comprende un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). El quelante de la composición que lo comprende puede formar parte o no de un complejo que comprende un ion de manganeso.

Vista desde un tercer aspecto, la invención proporciona una composición resultante del curado de una formulación del primer aspecto de la invención, o del curado de una formulación obtenible de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Vista desde un cuarto aspecto, la invención proporciona un kit que comprende una formulación que comprende una resina curable de base alquídica curable por oxidación y un quelante de acuerdo con el primer aspecto de la invención u obtenible de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, formulación que comprende menos del 0,001 % en peso de iones de cada uno de al menos manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre y, por separado, iones de manganeso.

Vista desde un quinto aspecto, la invención proporciona un método que comprende aplicar a un sustrato una formulación de acuerdo con el primer aspecto de la invención u obtenible de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Otros aspectos y realizaciones de la presente invención serán evidentes a partir del análisis que sigue a continuación.

#### Descripción detallada de la invención

Como se ha resumido anteriormente, la presente invención se basa, en parte, en el reconocimiento de que los complejos de iones de manganeso y quelantes, siendo los quelantes de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C), son eficaces para acelerar el curado de las formulaciones de resina de base alquídica curables por oxidación.

La resina curable por oxidación de la formulación tiene una base alquídica. Como se ha indicado anteriormente, las resinas alquídicas son una clase de aglutinante bien conocida que se utiliza en composiciones de recubrimiento formadoras de película. La expresión composición de recubrimiento debe interpretarse en un sentido amplio y engloba, por ejemplo, barnices, recubrimientos primarios, pastas de relleno y esmaltes. Las composiciones de recubrimiento pueden tener una base de disolvente o una base acuosa, por ejemplo, emulsiones. Las composiciones de recubrimiento clásicas comprenden recubrimientos y/o pinturas de secado al aire a base de disolvente para uso doméstico. De acuerdo con realizaciones particulares de la presente invención, las formulaciones de la invención (incluyendo las composiciones de recubrimiento curables por oxidación formuladas completamente descritas en el presente documento) son pinturas. Las formulaciones de la invención (incluidas las composiciones de recubrimiento curables por oxidación formuladas completamente descritas en el presente documento) pueden comprender tintas, por ejemplo, una tinta para placas metálicas, tinta litográfica, tinta de impresión en relieve, tinta serigráfica o tinta de sobreimpresión *offset*.

Por formulaciones de resina de base alquídica curables por oxidación se entienden en el presente documento los líquidos que forman un recubrimiento sólido continuo como consecuencia del curso de reacciones oxidativas (curado) y, generalmente, la evaporación de una fase continua líquida (generalmente disolvente).

Normalmente, el curado da como resultado la formación de reticulaciones y otras formaciones de enlaces a través de reacciones en las que intervienen componentes insaturados de las formulaciones de resina de base alquídica.

- 5 En las formulaciones de resina de base alquídica, denominadas también en el presente documento formulaciones de base alquídica, el principal aglutinante presente es un alquídico. Por aglutinante se entiende en la técnica y en el presente documento el componente formador de película (curable) dentro de las composiciones curables, es decir, el componente dentro de las composiciones que forma la red tridimensional deseada tras el curado.
- 10 Normalmente, el componente curable de una composición curable por oxidación (por ejemplo, una formulación de la invención) comprenderá entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 98 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 90 % en peso del peso total de la composición, por ejemplo, entre aproximadamente el 20 y aproximadamente el 70 % en peso del peso total de la composición. Al menos el 50 % en peso de la porción curable por oxidación (es decir, del aglutinante) en una resina de base alquídica curable por oxidación, es decir, de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso, es resina alquídica curable. Normalmente, al menos un 75 % en peso del aglutinante en una resina de base alquídica curable por oxidación, es decir, de aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente el 90 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso), es resina alquídica curable. De acuerdo con realizaciones particulares, aproximadamente el 100 % en peso del aglutinante en una resina de base alquídica curable por oxidación es resina alquídica curable. El resto, si lo hubiera, del componente curable (es decir, aglutinante) puede ser, por ejemplo, acrilato curable, uretano, polibutadieno y resinas éster epoxi. El experto sabe que la introducción de cantidades de aglutinantes curables distintos de los alquídicos curables permite introducir las propiedades características de dichos aglutinantes en un grado controlable en el recubrimiento final resultante de la aplicación de una composición, tal como una composición curable por oxidación, que puede estar hecha a partir de la formulación de la invención.

Como se ha descrito anteriormente, las resinas alquídicas curables por oxidación son un aglutinante bien conocido y, de hecho, dominante en muchas pinturas curables por oxidación (tanto de uso comercial como doméstico) y otras composiciones de recubrimiento. Se emplean, en particular, en composiciones de recubrimiento a base de disolvente.

- 30 Los alquídicos (utilizados en el presente documento como sinónimos de resinas alquídicas) se producen mediante la condensación, normalmente policondensación, de polioles con ácidos o anhídridos carboxílicos. Para hacerlos susceptibles al denominado proceso de secado, algunas resinas alquídicas (es decir, aquellas que son curables por oxidación, presentes en la formulación de la invención) se hacen reaccionar con triglicéridos insaturados u otra fuente de insaturación. Las plantas y los aceites vegetales, tales como el aceite de linaza, se utilizan frecuentemente como fuente de triglicéridos. El término resina alquídica curable por oxidación se refiere por tanto, en general en la técnica y en el presente documento, a poliésteres modificados con ácidos grasos. Como es conocido en la técnica, las resinas alquídicas se preparan generalmente mediante reacciones de polimerización por condensación entre tres tipos de monómeros: (i) uno o más polialcoholes (también conocidos como polioles), (ii) uno o más ácidos polibásicos (también conocidos como poliácidos); y (iii) ácidos grasos insaturados de cadena larga o aceites de triglicéridos, que confieren a los alquídicos la susceptibilidad al curado.

- 45 Debido a su presencia en los aceites naturales, el glicerol es un poliol ampliamente utilizado en la preparación de alquídicos. Otros ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen: pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, trimetilol propano, trimetilol etano, di-trimetilol propano y 1,6-hexanodiol.

- 50 Los ácidos policarboxílicos y los correspondientes anhídridos, utilizados para sintetizar alquídicos, comprenden componentes aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, que generalmente derivan de materias primas petroquímicas. Algunos ejemplos clásicos de dichos poliácidos incluyen: ácido ftálico y sus análogos regioisómeros, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido tetrahidroftálico.

- 55 Algunos ácidos grasos denominados secantes y semisecantes adecuados o mezcla de los mismos, útiles en el presente documento, son habitualmente ácidos carboxílicos  $C_{2-24}$  conjugados o no conjugados insaturados etilénicamente, tales como los ácidos oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico y eleostearico o mezclas de los mismos, utilizados normalmente en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

- 60 Por ácidos grasos semisecantes y secantes se entienden los ácidos grasos que tienen la misma composición de ácidos grasos que los aceites (es decir, los ésteres) de los que se derivan. La clasificación de los aceites se basa en el índice de yodo: para un aceite secante, el índice de yodo es  $>140$ ; para un aceite semisecante, el índice de yodo varía entre 125 y 140, y para un aceite no secante, el índice de yodo es  $<125$  (véase "Surface Coatings", parte 1, Chapman & Hall, Londres, página 55, 1993).

- 65 Normalmente, las formulaciones de base alquídica curables por oxidación, tanto en general como de acuerdo con el primer aspecto de la invención, son líquidas. Más normalmente aún, dichas formulaciones tienen una base de disolvente, es decir, comprenden un disolvente orgánico (que puede ser una mezcla de disolventes) para el aglutinante

y, de acuerdo con el primer aspecto de la invención, el quelante.

En otras palabras, "a base de disolvente" implica para el experto en este contexto formulaciones a base de disolventes orgánicos (es decir, no acuosos), es decir, que comprenden un disolvente orgánico como una fase líquida continua. Algunos ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos (incluyendo alicíclicos y ramificados), tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano, cicloheptano e isoparafinas; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; cetonas, por ejemplo, metil etil cetona y metil isobutil cetona; alcoholes, tales como butanol secundario, alcohol *isopropílico*, alcohol *n*-butílico y alcohol *n*-propílico, glicoles, tales como propilenglicol; éteres y ésteres de alcoholes, monoéteres de glicol, tales como monoéteres de etilenglicol y dietilenglicol; acetatos de monoéter de glicol, tales como acetato de 2-etoxietilo; N-metilpirrolidona; así como mezclas de los mismos. Se incluyen las variantes isómeras. Por lo tanto, por ejemplo, el término hexano engloba mezclas de hexanos. De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el disolvente es un disolvente de hidrocarbilo (es decir, un hidrocarburo), por ejemplo, un disolvente de hidrocarbilo alifático, por ejemplo, disolventes que comprenden mezclas de hidrocarburos. Algunos ejemplos incluyen aguarrás y los disolventes disponibles como las marcas registradas Shellsol, de Shell Chemicals, y Solvesso y Exxsol, de Exxon.

Aunque de acuerdo con muchas realizaciones de los diversos aspectos de la presente invención las composiciones y formulaciones están basadas en disolvente, las formulaciones de resina de base alquídica con base acuosa y las composiciones de recubrimiento también son bien conocidas, y las composiciones y formulaciones descritas en el presente documento pueden tener una base acuosa (es decir, comprender agua como una fase líquida continua). Por consiguiente, las composiciones y formulaciones descritas en el presente documento pueden ser de formulaciones de resina de base alquídica en forma de emulsiones, y por tanto pueden comprender un emulsionante adecuado, como es bien conocido en la técnica.

Cuando en el presente documento se hace referencia a una formulación o composición de base alquídica como "curable por oxidación", debe entenderse que este término se utiliza para describir una composición susceptible a las reacciones que se producen entre los grupos insaturados (por ejemplo, dobles enlaces carbono-carbono) y el oxígeno del aire, reacciones que constituyen el curado por oxidación y que se manifiestan en el endurecimiento y la formación de recubrimientos sólidos obtenibles a partir de dichas composiciones o formulaciones. Por lo tanto, una formulación de resina de base alquídica curable por oxidación es una formulación susceptible de curarse por oxidación, pero que aún no se ha dejado curar. Por el contrario, la composición del tercer aspecto de la invención está dirigida a formulaciones después del curado, es decir, cuando estén curadas. La formación del recubrimiento deseado resultante del curado puede acelerarse mediante el uso del secado catalítico, por ejemplo, mediante secantes a base de metales de transición, en particular, secantes a base de metales de transición que comprenden un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C).

Un rasgo característico de los diversos aspectos de la presente invención es el uso de un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). Los complejos que comprenden estos quelantes y uno o más iones de manganeso aceleran el curado de la formulación curable por oxidación de la invención, aceleración que está ausente en ausencia de iones de metales de transición adecuados.

La naturaleza de los quelantes de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) y (II-C), tal como se han definido anteriormente, se describirá a continuación. Se entenderá que puede utilizarse más de uno de dichos quelantes de acuerdo con los diversos aspectos de la invención. Normalmente, sin embargo, sólo se utilizará un tipo de quelante.

Los quelantes de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) y (II-C) son capaces de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres o cuatro átomos de nitrógeno, es decir, algunos de los quelantes son capaces de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres átomos de nitrógeno, y otros son capaces de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de cuatro átomos de nitrógeno. Algunos de los quelantes descritos en el presente documento, en particular los de las fórmulas (I-B), (II-B) y (II-C), pueden ser capaces de quelar un ion de un metal de transición a través de tres átomos de nitrógeno y otros iones de un metal de transición a través de cuatro átomos de nitrógeno. Generalmente, sin embargo, cuando dichos quelantes son capaces de quelar iones de metales de transición, cada ion de metal de transición es quelado por el mismo número de átomos de nitrógeno, generalmente porque los quelantes en cuestión son simétricos respecto al puente (Q o Q2).

Por un quelante capaz de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres átomos de nitrógeno se entiende un ligando polidentado capaz de quelar uno o más iones de un metal de transición mediante la formación de enlaces de coordinación entre tres átomos de nitrógeno del quelante y un ion de un metal de transición común, requiriendo la quelación, en el presente documento y como se usa el término habitualmente en la técnica, que tres de los átomos de nitrógeno del quelante se coordinen con el mismo ion del metal de transición, generalmente (pero no necesariamente) un ion de manganeso o de hierro. Por lo tanto, dichos quelantes son al menos tridentados. Algunos de estos quelantes pueden tener una denticidad superior a tres, sin embargo. Por ejemplo, algunos de los quelantes descritos en el presente documento, que son capaces de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres átomos de nitrógeno, son hexadentados o heptadentados, capaces de coordinarse a través de seis o siete átomos de nitrógeno. Con estos quelantes, sin embargo, la quelación se consigue aún, no obstante, mediante la formación de enlaces de coordinación entre tres átomos de nitrógeno y un ion de un metal de transición común: por ejemplo, tres

de los seis o siete átomos de nitrógeno de estos quelantes hexadentados o heptadentados pueden quelar un primer ion de un metal de transición, y tres o cuatro de otros átomos donadores de nitrógeno pueden quelar un segundo ion de un metal de transición. Esto se consigue generalmente porque dichos ligandos polidentados tienen dos porciones de su estructura que originan dos regiones de quelación individuales, a menudo separadas por un puente, como se explica y se ejemplifica con mayor detalle en el presente documento con referencia a ligandos polidentados específicos útiles de acuerdo con la presente invención.

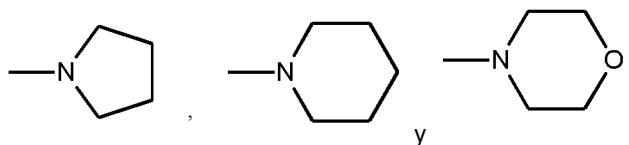
Para disipar cualquier duda, aunque los quelantes descritos en el presente documento pueden tener una denticidad global superior a tres o cuatro, la expresión "quelante capaz de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de tres átomos de nitrógeno" no permite la quelación a través de cuatro (o más) o dos (o menos) átomos de nitrógeno. Del mismo modo, la expresión "quelante capaz de quelar al menos un ion de un metal de transición a través de cuatro átomos de nitrógeno" no permite la quelación a través de cinco (o más) o tres (o menos) átomos de nitrógeno.

Se comprenderá que la denticidad se refiere al número de átomos donadores de unión a iones de un metal que pueden unirse a un ion de un metal. Los quelantes de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) y (II-C) descritos en el presente documento, que son al menos tridentados, que se coordinan a través de donadores de nitrógeno, son moléculas orgánicas que comprenden al menos tres átomos de nitrógeno con pares solitarios, que pueden unirse a un ion de un metal de transición común. Estos átomos donadores de nitrógeno pueden ser alifáticos, parte de una amina terciaria, secundaria o primaria, o pueden pertenecer a un anillo heteroaromático, por ejemplo, piridina.

Se comprenderá que los quelantes de fórmula (I-B) son efectivamente dímeros de los quelantes de fórmula (I) en los que el resto -R2-Q-R2- toma el lugar de dos grupos R1. De los ligandos de las fórmulas (I) y (I-B), los quelantes de fórmula (I) son más clásicos.

Las siguientes características, solas o en combinación, según lo permita el contexto (es decir, cuando no sea conflictivo) son características clásicas (pero no esenciales) de los quelantes de las fórmulas (I) y (I-B):

- cuando hay más de un resto que tiene el mismo descriptor, por ejemplo, X, Y, R1 y R2, los restos que tienen el mismo descriptor son iguales;
- cada Y, si está presente, es H;
- el o cada X se selecciona del grupo N y CZ, en donde R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-24</sub>-O-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> y alquil C<sub>1-24</sub>arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, en particular, en donde Z es hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub> o aril C<sub>6-10</sub>alquilo C<sub>1-24</sub>, aún más particularmente en donde X es N, o X es CZ en donde Z es hidrógeno, alquilo C<sub>1-18</sub> o arilmetilo C<sub>6-10</sub>;
- el o cada X es N o X es CZ en donde Z se selecciona entre H o CH<sub>3</sub>, hidroximetilo (CH<sub>2</sub>-OH), metoximetilo (CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) y bencilo (CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);
- el o cada X es N;
- Q se selecciona entre CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-, 1,2-fenileno y 1,4-fenileno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, estando Q normalmente sin sustituir;
- ambos restos -R2- son iguales, por ejemplo, piridin-2,6-diilo, imidazol-1,4-diilo o imidazol-2,5-diilo, a menudo piridin-2,6-diilo;
- cuando cualquiera de los restos -R1 son -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>, normalmente -CH<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>, seleccionándose el grupo que contiene nitrógeno unido a los grupos CY<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub> citados dentro de estas posibilidades del grupo que consiste en -NMe<sub>2</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N(i-Pr)<sub>2</sub>,



- cada R1 está opcionalmente sustituido con piridin-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, más a menudo piridin-2-ilo opcionalmente sustituido y particularmente a menudo cada -R1 es piridin-2-ilo sin sustituir;
- el o cada -R1 es el mismo;

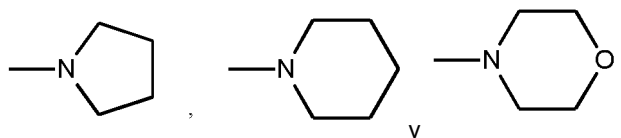
De acuerdo con una realización específica, el quelante de fórmula (I) puede ser:

- N,N,N-tris(piridin-2-il-metil)amina (TPA), que se ha descrito, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. n.º 5.850.086 (Que, Jr. *et al.*) y 6.153.576 (Blum *et al.*);
- tris(piridin-2-il)metano (Py<sub>3</sub>CH), que se ha descrito, por ejemplo, por AJ Canthy *et al.*, Inorg. Chem., 20, 2414 (1981); o
- el análogo 6-metilo de Py<sub>3</sub>CH, tris(6-metil-piridin-2-il)metano (6(MePi)<sub>3</sub>CH), que ha sido descrito, por ejemplo, en una publicación de M Kodera *et al.* (Inorg. Chem., 39, 226 (2000)).

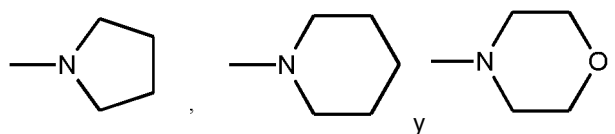
Se comprenderá que los quelantes de las fórmulas (II-B) y (II-C) son efectivamente dímeros de los quelantes de fórmula (II) en los que el puente Q2 toma el lugar de los grupos R8, o los grupos R7, respectivamente. De los quelantes de las fórmulas (II), (II-B) y (II-C), los quelantes de fórmula (II) son los más clásicos. De los quelantes que contienen puentes, los quelantes de fórmula (II-B) son más clásicos que los quelantes de fórmula (II-C).

Las siguientes características, solas o en combinación, según lo permita el contexto (es decir, cuando no sea conflictivo) son características clásicas (pero no esenciales) de los quelantes de las fórmulas (II), (II-B) y (II-C):

- cuando hay más de un resto que tiene el mismo descriptor, por ejemplo, R5, R6 (y, dentro de la definición de R6, R10 y R11), R7 y R8, los restos que tienen el mismo descriptor son iguales;
- R5 es piridin-2-ilo opcionalmente sustituido, en particular, piridin-2-ilo sin sustituir;
- en realizaciones en las que -R5 es -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>, normalmente -CH<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>, el grupo que contiene nitrógeno unido a los grupos CY<sub>2</sub> o metileno (-CH<sub>2</sub>-) citados dentro de estas posibilidades se selecciona del grupo que consiste en -NMe<sub>2</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N(i-Pr)<sub>2</sub>,



- el o cada -R10- es -CH<sub>2</sub>-;
- el o cada -R11 representa independientemente heteroarilo C<sub>5-10</sub>, heteroaril C<sub>5-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub>, -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>;
- el o cada -R11 es selecciona entre -H, alquilo C<sub>1-5</sub>, fenilo, -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub>, -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub> o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado del grupo que consiste en piridin-2-ilo, pirazin-2-ilo, quinolin-2-ilo, pirazol-1-ilo, pirazol-3-ilo, pirrol-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, pirimidin-2-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,3-triazol-2-ilo, 1,2,3-triazol-4-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y tiazol-2-ilo;
- el o cada -R11 es selecciona entre -H, fenilo, -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-8</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>, en el que R<sub>9</sub> y el átomo de nitrógeno N al que está unido representan un grupo heterocicloalquilo sin sustituir, que está conectado al resto del quelante a través del átomo de nitrógeno N;
- el o cada -R11 es un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo, normalmente piridin-2-ilo opcionalmente sustituido, y lo más normalmente piridin-2-ilo sin sustituir;
- el o cada -R11 es un resto seleccionado entre -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>, normalmente -CH<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>, en el que el grupo que contiene nitrógeno unido a los grupos CY<sub>2</sub> o metileno (-CH<sub>2</sub>-) citados dentro de estas posibilidades se selecciona del grupo que consiste en -NMe<sub>2</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N(i-Pr)<sub>2</sub>,



- el o cada -R7 y el o cada -R8 representa independientemente -H o un grupo seleccionado entre alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> y aril C<sub>6-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub>, cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>;
- el o cada -R7 es selecciona entre -H, metilo y bencilo;
- el o cada -R8 se selecciona normalmente entre -H, metilo y bencilo, a menudo, metilo; y
- el puente Q2 se selecciona entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-, 1,2-fenileno y 1,4-fenileno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, estando el puente normalmente sin sustituir.
- el puente Q2 es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

De acuerdo con realizaciones particulares, el quelante de fórmula (II) es N-metil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi) o N-bencil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina (BzN<sub>3</sub>pi), siendo ambos divulgados por Klopstra *et al.* (Eur. J. Inorg. Chem., 4, 846-856 (2006)). Otros ejemplos de quelantes de fórmula (II) incluyen: N,N-dimetil-bis(piridin-2-il)metilamina, N-metil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, N-bencil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, N-metil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano y N-bencil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano.

Se entenderá que cada uno de los quelantes que contienen puentes de las fórmulas (I-B), (II-B) y (II-C) son capaces de quelar dos iones de metales de transición. Dichos quelantes polidentados, así como los demás quelantes polidentados pueden ser fácilmente accesibles para el experto.

Con respecto a los quelantes de fórmula (I-B), en la bibliografía se han publicado varios ejemplos, por ejemplo, 1,2-bis[2-bis(6-metil-2-piridil)metil]-6-piridil]etano (M Kodera, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 121, 11006 (1999)), 1,2-bis[2-bis(6-metil-2-piridil)(6-piridil)-1,1,1-etil]etano (M Kodera, *et al.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 43, 334 (2004)), 1,2-bis[2-bis(2-

piridilmetil)aminometil]-6-piridil]etano (M Kodera, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 44, 7104 (2005). Un ligando TPA con puente de etileno (con el puente de etileno unido a los grupos piridin-2-ilo en la posición 5), ha sido descrito por K D Karlin *et al.* (*Inorg. Chem.* 33, 4625 (1994) y *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12498 (1995)).

- 5 Con respecto a los quelantes de fórmula (II-B), el experto reconocerá, por ejemplo, que la N-(piridin-2-ilmetil)-bis(piridin-2-il)metilamina ( $N_3pi$ ) (cuya síntesis describen G. Roelfes *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11517-11518 (2000)), puede hacerse reaccionar con, 1,2-dibromoetano, por ejemplo, para producir 1,2-bis(N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina)-etano, de manera análoga a la síntesis de los ligandos unidos por puente de TACN descritos por K-O Schaefer *et al.* (citado anteriormente) o al procedimiento descrito por M Klopstra *et al.* (citado anteriormente) que implica la reacción de  $N_3pi$  con cloruro de bencilo para producir  $BzN_3pi$ .

15 Con respecto a los quelantes de fórmula (II-C), el experto reconocerá, por ejemplo, que puede hacerse reaccionar N-metil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina ( $CH_3N_3pi$ ) (cuya síntesis describen M Klopstra *et al.* (citado anteriormente) con BuLi a baja temperatura y a continuación con dibromoetano, por ejemplo, para proporcionar el ligando con puente, de manera análoga a la síntesis de  $MeN_4pi$  y  $bencilN_4pi$  descrita en cualquier otro sitio (véase, por ejemplo, el documento EP0909809B).

20 De acuerdo con realizaciones particulares de todos los aspectos de la presente invención, el quelante es de fórmula (I) o de fórmula (II).

El quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) normalmente está presente en las formulaciones de acuerdo con la presente invención en concentraciones desde el 0,00005 al 0,5 % en peso, a menudo desde el 0,0001 al 0,1 % en peso.

25 Cuando en el presente documento se hace referencia a porcentajes en peso (% en peso o % p/p), éstos significan, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, porcentajes en peso con respecto al componente aglutinante (es decir, la resina de base alquídica y cualquier otro aglutinante presente). Con una formulación de recubrimiento de base alquídica curable por oxidación, por ejemplo, los pesos combinados de los aglutinantes son aquellos con respecto a los cuales se basan los porcentajes en peso del presente documento. Por ejemplo, cuando una formulación de acuerdo con el primer aspecto de la invención comprende un 0,00005 % p/p de quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C), esto es con respecto al peso de los componentes curables de la composición (es decir, el peso del aglutinante o aglutinantes).

35 Las formulaciones del primer aspecto de la invención comprenden un complejo del quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) con un ion de manganeso, normalmente uno o dos iones de manganeso. Cuando los complejos comprenden más de un ion de un metal de transición, estos iones son normalmente los mismos.

40 A veces, las formulaciones descritas en el presente documento, que no son de acuerdo con la invención, no comprenden un complejo de un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). Hemos reconocido que puede ser técnicamente ventajoso proporcionar una formulación de resina de base alquídica curable por oxidación que comprenda un quelante (utilizado indistintamente en el presente documento con la expresión "agente quelante") de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C), cuya formulación está esencialmente exenta al menos de iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre. Estos iones, si están presentes en la formulación, pueden formar junto con el quelante un secante de metal capaz de acelerar el curado por oxidación.

45 Un fabricante de una formulación de resina de base alquídica adecuada para el curado por oxidación puede incluir por tanto un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) en una cantidad apropiada para una determinada formulación de resina de base alquídica curable por oxidación. Cada tipo de resina de base alquídica curable por oxidación puede, y normalmente, tiene una sensibilidad diferente al curado radicalico y, por lo tanto, puede requerir una concentración particular de un secante de metal para un curado óptimo. Sin embargo, la determinación de la concentración apropiada en la práctica no es sencillo, dado que un secante de metal, por ejemplo, un catalizador a base de manganeso o de hierro, puede iniciar el curado radicalico antes de que pueda aplicarse la composición de recubrimiento (por ejemplo, pintura) que comprende una formulación de resina de base alquídica curable por oxidación (y otros componentes), provocando una degradación y/o un endurecimiento indeseables de la formulación de resina.

50 Por el contrario, un fabricante de una formulación de resina de base alquídica curable por oxidación, en contraposición a la fabricación de una composición de recubrimiento curable por oxidación completamente formulada que comprende dicha formulación de resina de base alquídica curable por oxidación, puede determinar la cantidad óptima de secante de metal para una formulación dada de resina de base alquídica y añadir a los lotes de la misma una cantidad adecuada de quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) (pero no los iones de metales de transición que permiten la formación de un secante catalíticamente activo, que son a menudo, pero no necesariamente, iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio o cobre). A continuación, puede añadirse a la formulación resultante una cantidad apropiada de una sal de iones de metales de transición (normalmente una sal de manganeso o de hierro), por ejemplo, un fabricante de una composición de recubrimiento completamente formulada, junto con otros componentes, para hacer una composición de recubrimiento curable por oxidación completamente formulada.

65 La mezcla de un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) con una formulación de resina de base alquídica

5 en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre que, si están presentes, hacen que estos quelantes sean catalíticamente activos como secantes de metales, proporciona una formulación, al menos, menos susceptible a la formación de escamas o a inestabilidad sin necesidad de añadir agentes antiescamas y/o de tomar otras medidas específicas para evitar la formación de escamas (aunque no se excluye hacer una de estas cosas o ambas).

10 Además, hemos descubierto que la mezcla de quelantes apropiados de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) y (II-C) con formulación de resina de base alquídica en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre tiene una segunda ventaja: hemos descubierto que, cuando las formulaciones de la invención se preparan poniendo en contacto un quelante de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) con una formulación de resina de base alquídica en ausencia esencial de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, las formulaciones resultantes, después de haberlas puesto en contacto con una fuente adecuada de iones de manganeso, curan más rápidamente que formulaciones similares que se preparan poniendo en contacto una composición que comprende una resina de base alquídica con una composición que comprende un complejo bien definido que  
15 comprende el mismo quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). Dichas formulaciones son de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

20 Por complejo bien definido se entiende en el presente documento (ya que el término se utiliza habitualmente en la materia) un complejo que se ha aislado de forma que es susceptible de caracterización (es decir, definición) y análisis (por ejemplo, para determinar su estructura y grado de pureza). Por el contrario, un complejo que no está bien definido es uno que se prepara sin aislamiento del medio (por ejemplo, medio de reacción) en el que se prepara. Resulta especialmente sorprendente que las formulaciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención preparadas de forma distinta a partir de complejos bien definidos curan más rápidamente que los complejos bien definidos. Dichas formulaciones se describen con más detalle a continuación, en relación con el método del segundo aspecto de la invención.  
25

Aquellas formulaciones que no son de acuerdo con el primer aspecto de la invención, que están esencialmente exentas de al menos iones de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, comprenden menos del 0,001 % en peso de al menos iones de cada uno de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre. Con ello se entiende que la formulación de la invención está exenta en un 0,001 % en peso de iones de manganeso, exenta en un 0,001 % en peso de iones de hierro, exenta en un 0,001 % en peso de iones de cobalto, exenta en un 0,001 % en peso de iones de vanadio y exenta en un 0,001 % en peso de iones de cobre. Una cantidad apropiada de cationes de metales de transición adecuados (por ejemplo, iones de uno o varios de manganeso, hierro, vanadio y cobre) pueden añadirse tras la preparación de dicha formulación, por ejemplo, al introducir componentes adicionales opcionales para formar una composición de recubrimiento curable por oxidación.  
30  
35

Con el fin de fabricar, de acuerdo con un método del segundo aspecto de la invención, una formulación de acuerdo con el primer aspecto de la invención, se pone en contacto una composición que comprende una resina de base alquídica curable por oxidación con una composición que comprende un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). La composición que comprende el quelante de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) que se pone en contacto con la composición que comprende la resina de base alquídica puede, en algunas realizaciones, comprender un complejo que contiene iones de manganeso que comprende el quelante. Una mezcla de complejo bien definido y un quelante no complejo de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) puede emplearse en la composición que comprende la resina de base alquídica. En otras realizaciones, la composición que comprende el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) no es parte de un complejo que contiene iones de manganeso, en cuyo caso puede, si se desea, añadirse posteriormente una fuente de iones de manganeso (o incluso haberse formulado junto con la resina de base alquídica antes de añadir el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C)) para formar un complejo que comprenda el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) *in situ* (es decir, dentro de la formulación de resina de base alquídica). Se entenderá que puede considerarse que dicho complejo no está bien definido. A continuación se describen estos dos tipos diferentes de realizaciones.  
40  
45  
50

La relación molar clásica entre cualquier ion de manganeso y el quelante es de entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 10:1, a menudo entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 3:1. A menudo, la relación molar entre el quelante y los iones de manganeso estará aproximadamente entre 1:2 y 1:1. Sin embargo, este no es necesariamente el caso. Sin quedar ligados a teoría alguna, un exceso de iones de manganeso puede ser beneficioso para permitir cierta adsorción en las partículas sólidas sin perder demasiada actividad secante. Por otro lado, un exceso estequiométrico de quelante puede ser beneficioso para mejorar la regeneración de las especies catalíticamente activas durante el curado, lo que puede dar lugar a un mejor rendimiento de secado (es decir, de curado) a pesar de utilizar una cantidad menor de iones de metales de transición. Utilizar un exceso estequiométrico de quelante también puede resultar ventajoso al reducir la intensidad de los complejos de metales coloreados. El experto podrá tener en cuenta estas consideraciones a la hora de preparar composiciones de recubrimiento curables por oxidación, por ejemplo, formulaciones de la invención.  
55  
60

El contacto del método del segundo aspecto de la invención puede ser durante la formulación de composiciones de recubrimiento de resina de base alquídica curables por oxidación completamente formuladas (descritas a continuación).  
65

Si el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) se introduce como un complejo que contiene iones de manganeso, el complejo se pueden preparar, por ejemplo, poniendo en contacto un quelante de fórmula (I) con una sal de manganeso adecuada en un disolvente adecuado, con lo que se quiere decir que tanto el quelante como la sal de manganeso, o ambos, pueden estar en un disolvente adecuado antes de entrar en contacto entre sí. La sal puede ser un jabón. A continuación, la mezcla resultante que contiene el complejo puede ponerse en contacto con una composición que comprende una resina de base alquídica curable por oxidación, que normalmente se disuelve en un disolvente orgánico descrito anteriormente al describir las formulaciones de base alquídica a base de disolvente (o se emulsiona en un líquido con base acuosa, tales como los descritos anteriormente al describir las formulaciones de base alquídica de base acuosa).

A partir del análisis anterior relativo a las formulaciones del primer aspecto de la invención se entenderá que, cuando se pone en contacto un complejo que no está bien definido con una composición que comprende una resina de base alquídica, de acuerdo con el método del segundo aspecto de la invención, dichas realizaciones son dignas de mención en relación tanto con el primer como con el segundo aspecto de la invención. De acuerdo con dichas realizaciones, se proporciona una formulación de acuerdo con el primer aspecto de la invención que se puede obtener llevando a cabo un método del segundo aspecto de la invención en el que el quelante no es parte de un complejo bien definido que comprende un ion de manganeso. Alternativamente, dichas formulaciones pueden considerarse obtenibles mediante un método del segundo aspecto de la invención, método que comprende además proporcionar el quelante de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) como complejo obtenido u obtenible, poniendo en contacto de un quelante de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) con una sal de manganeso adecuada (que puede ser un jabón) en un disolvente adecuado. Normalmente, la mezcla resultante se pone en contacto, tal cual (es decir, sin más manipulación, incluyendo purificación), con la composición que comprende la resina de base alquídica. En otras palabras, las realizaciones particulares del segundo aspecto de la invención comprenden poner en contacto la composición que comprende la resina de base alquídica con una mezcla de un quelante de fórmula (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) y una sal adecuada que contenga iones de manganeso.

La sal de metal utilizada será una sal de manganeso, normalmente de un estado *redox* divalente o trivalente. Al entrar en contacto la sal de manganeso con el quelante, se produce la formación de complejos de iones de manganeso y quelante.

La sal de manganeso utilizada puede ser un sólido, una suspensión o en forma solución en varios disolventes. Normalmente, la sal comprende un ion de manganeso (II) o de manganeso (III), aunque también pueden utilizarse otras sales, por ejemplo, sales de manganeso (IV). Dichas sales pueden añadirse en forma de sólidos, suspensiones o en forma de soluciones en varios disolventes. La invención contempla el uso de una mezcla de sales de metales, aunque normalmente se utiliza una sola sal.

La adición del quelante en forma de solución puede ser ventajoso, ya que permite una mezcla mejorada y/o más fácil con el (los) (la solución de) aglutinante(s). Puede ser beneficioso, si se desea introducir una cantidad muy pequeña de quelante, diluir el quelante en un disolvente adecuado antes de añadirlo al aglutinante, por lo que se puede lograr una mayor precisión en la dosificación. Dependiendo de las propiedades del quelante y de la formulación resina-quelante deseada, algunos disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como heptanos, éteres, tal como éter metílico de dipropilenglicol en Dowanol DPM™ (Dow) o éter metílico de propilenglicol en Dowanol PM™ (Dow), agua, alcoholes, tales como etanol o propilenglicol, o mezclas de los mismos. El experto podrá formular fácilmente dichas soluciones, generalmente utilizando disolventes tales como los descritos anteriormente.

Cuando se utilizan quelantes, éstos se pueden proporcionar en forma de sales, en las que uno o más de los átomos de nitrógeno presentes están protonados. Generalmente, es deseable neutralizar estas sales protonadas para que los quelantes sean capaces de quelar un ion de manganeso. Esto puede conseguirse de manera sencilla poniendo en contacto la sal del quelato con una base adecuada, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Por ejemplo, en la siguiente sección experimental, se describe el uso del quelante N,N,N-tris(piridin-2-ilmetil)amina en forma de su sal de ácido perclórico (TPA.3HClO<sub>4</sub>). Cuando se usa esta sal, pueden utilizarse tres equivalentes molares de hidróxido de potasio o de sodio para neutralizar la sal de ácido perclórico. Esta etapa de neutralización puede llevarse a cabo antes del método del segundo aspecto de la invención (es decir, antes de que la composición que comprende la resina de base alquídica se ponga en contacto con el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C)) o como parte del propio método.

Se comprenderá que no hay ninguna limitación particular en cuanto a la fuente de los iones de manganeso. Normalmente, sin embargo, las sales de manganeso se seleccionan del grupo que consiste en MnCl<sub>2</sub> opcionalmente hidratado, MnBr<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>3</sub>, Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>3</sub> (incluyendo Mn(acetato)<sub>3</sub>) y Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub> (incluyendo Mn(acetato)<sub>2</sub>), en donde R<sub>4</sub> se selecciona entre un alquilo C<sub>1-24</sub>. Cuando la sal comprende dos grupos R<sub>4</sub>, éstos pueden ser iguales o diferentes. Los restos alquilo, por los que se entiende radicales hidrocarbilo saturados, pueden ser de cadena lineal o pueden comprender porciones ramificadas y/o cíclicas. De hecho, a lo largo de la memoria descriptiva, cuando se hace referencia a alquilo, a menos que el contexto dicte lo contrario, esto significa un alquilo C<sub>1-24</sub>, que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede ser cicloalquilo o comprender una porción cíclica (por ejemplo, el alquilo puede ser ciclohexilmetilo), por ejemplo, alquilo C<sub>1-10</sub> o alquilo

C<sub>1-6</sub>, por ejemplo, metilo.

A menudo, la sal de manganeso es Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>, particularmente seleccionándose R<sub>4</sub>COO<sup>(-)</sup> entre acetato, octanoato, 2-etilhexanoato, neodecanoato (3,3,5,5-tetrametilhexanoato) y naftenato. La invención también contempla el uso de una mezcla de diferentes estados *redox* de los iones de manganeso con el mismo contraión, por ejemplo, una mezcla de (2-etilhexanoato)<sub>2</sub> de manganeso (II) y (2-etilhexanoato)<sub>3</sub> de manganeso (III).

La expresión opcionalmente hidratado es bien conocida en la técnica. Las sales de metales contienen con frecuencia moléculas de agua dentro de una red cristalina, que permanecerá presente a menos que las sales de metales hidratadas se sometan a etapas específicas de secado por calentamiento o de secado a presión reducida. Sin embargo, también pueden usarse sales de metales parcial o completamente deshidratadas. Por ejemplo, el acetato de manganeso (II) y el cloruro de manganeso (II) pueden adquirirse en forma de sales tetrahidratadas o en forma de sales deshidratadas. El sulfato de manganeso (II) comercial está disponible tanto en forma tetrahidratada como monohidratada.

A menudo, estas sales de metales de transición están disponibles comercialmente en forma de soluciones, particularmente si son de las fórmulas Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub> descritas anteriormente, por ejemplo, en soluciones de hidrocarburos para facilitar la disolución en las composiciones curables a base de disolvente, tales como formulaciones de pintura. Sin embargo, también pueden usarse otros disolventes, incluyendo alcoholes y agua (o soluciones acuosas), especialmente para sales de cloruro, sulfato y acetato de manganeso.

Las formulaciones descritas en el presente documento, no de la invención, que comprenden menos del 0,001 % (o 0,0001 %) en peso de iones de cada uno de al menos manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre pueden prepararse poniendo en contacto el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) con (por ejemplo, añadiéndolo a) un aglutinante de base alquídica curable por oxidación, normalmente disuelto en un disolvente orgánico descrito anteriormente (o emulsionado en un líquido con base acuosa), como se ha descrito anteriormente. El quelante puede añadirse en forma de un material puro a la(s) resina(s), o en forma de una solución. La adición del quelante en forma de solución puede ser ventajoso, ya que permite una mezcla mejorada y/o más fácil con el (los) (la solución de) aglutinante(s). Puede ser beneficioso, si se desea introducir una cantidad muy pequeña de quelante, diluir el quelante en un disolvente adecuado antes de añadirlo al aglutinante, por lo que se puede lograr una mayor precisión en la dosificación. Dependiendo de las propiedades del quelante y de la formulación resina-quelante deseada, algunos disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como heptanos, agua, alcoholes, tales como etanol o propilenglicol, o mezclas de los mismos. El experto podrá formular fácilmente dichas soluciones, generalmente utilizando un disolvente tal como los descritos anteriormente.

A partir del análisis anterior relativo a las formulaciones de la invención se entenderá que, cuando las formulaciones se preparan de esta manera, dichas realizaciones son dignas de mención en relación tanto con el primer como con el segundo aspecto de la invención.

Por lo tanto, como se describe en el presente documento, las formulaciones de la invención, que comprenden complejos que contienen iones de manganeso del quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C), pueden prepararse, bien poniendo en contacto una composición de resina de base alquídica con dicho complejo directamente, o bien poniendo en contacto una composición de resina de base alquídica con un quelante que no sea parte de dicho complejo y añadiendo a continuación a la formulación resultante una fuente de iones de manganeso. Como una realización adicional más del método del segundo aspecto de la invención, una composición de resina de base alquídica que contenga iones de manganeso puede ponerse en contacto con el quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C). Generalmente, las formulaciones de la invención que comprenden iones de metales de transición comprenden una concentración de entre aproximadamente el 0,0003 % en peso y aproximadamente el 0,07 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 0,0005 % a aproximadamente el 0,05 % en peso, por ejemplo, de entre aproximadamente el 0,002 % en peso y aproximadamente el 0,05 % en peso, del ion de manganeso, tales como las descritas inmediatamente a continuación.

Los quelantes de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C) se coordinan con iones de manganeso, o mezclas de iones de manganeso y de hierro, para proporcionar secantes de metales (complejos que contienen iones de metales de transición que pueden acelerar el curado de la resina de base alquídica curable por oxidación en la formulación de la invención). La valencia de los iones de metales pueden variar entre +1 y +6, a menudo entre +2 y +5. Algunos ejemplos incluyen iones de metales seleccionados del grupo que consiste en Mn (II), Mn (III), Mn (IV), Mn (V), Fe (II), Fe (III), Fe (IV) y Fe (V), por ejemplo, iones de metales seleccionados del grupo que consiste en Fe (II), Fe (III), Mn (II), Mn (III) y Mn (IV).

En los complejos que comprenden el quelante de las fórmulas (I-B), (II-B) o (II-C), el número de iones de metales por molécula de quelante puede ser 1 ó 2. Dado que los quelantes de las fórmulas (I-B), (II-B) y (II-C) contienen dos moléculas donadoras de nitrógeno tridentadas o tetradentadas, cada resto donador de nitrógeno tridentado o tetradentado puede unirse a un ion de manganeso o de hierro. Por tanto, se puede obtener una relación molar entre el quelante de las fórmulas (I-B), (II-B) o (II-C) y el ion de metal de 1:2. También se pueden obtener complejos o especies mediante los que un quelante de las fórmulas (I-B), (II-B) o (II-C) que contiene dos moléculas donadoras de

nitrógeno tridentadas o tetradentadas se unen a un único ion de metal, por ejemplo, si se emplea un exceso molar de quelante de las fórmulas (I-B), (II-B) o (II-C). De esta manera, se proporciona una relación molar entre el quelante de las fórmulas (I-B), (II-B) o (II-C) y el ion de metal de 1:1, y una de las moléculas donadoras de nitrógeno tridentadas o tetradentadas no participará en la coordinación con un ion de manganeso o de hierro.

5

Como se utiliza en el presente documento, a menos que el contexto dicte expresamente lo contrario, se aplican las siguientes definiciones:

- 10 • Por alquilo se entiende en el presente documento un radical hidrocarbilo saturado, que puede ser de cadena lineal, cíclica y/o ramificada. Por alquileo se entiende un grupo alquilo del que se ha extraído formalmente un átomo de hidrógeno. Normalmente, los grupos alquilo y alquileo comprenderán de 1 a 25 átomos de carbono, más habitualmente de 1 a 10 átomos de carbono, más habitualmente incluso de 1 a 6 átomos de carbono. El grupo alquileo más simple es el metileno (-CH<sub>2</sub>-).
- 15 • Los restos aromáticos pueden ser policíclicos, es decir, comprender dos o más anillos aromáticos condensados (carbocíclicos). Normalmente los grupos arilo comprenderán de 1 a 14 átomos de carbono. El grupo arilo más simple es fenilo. El naftaleno y el antraceno son ejemplos de restos aromáticos policíclicos.
- 20 • Los restos heteroaromáticos son restos aromáticos heterocíclicos, que comprenden uno o más heteroátomos, normalmente oxígeno, nitrógeno o azufre, con frecuencia nitrógeno, en lugar de uno o más átomos de carbono en el anillo y cualquier átomo de hidrógeno unido a los mismos, en un resto aromático correspondiente. Los restos heteroaromáticos, por ejemplo, incluyen piridina, furano, pirrol y pirimidina. El bencimidazol es un ejemplo de resto heteroaromático policíclico.
- 25 • Los radicales arilo y los dirradicales arileno se forman formalmente por extracción de uno y dos átomos de hidrógeno, respectivamente, de un resto aromático. Por lo tanto, el fenilo y el fenileno son el radical arilo y el dirradical arileno correspondientes al benceno. De manera análoga, el piridilo y el piridileno (sinónimo de piridindiilo) son el radical heteroarilo y el dirradical heteroarileno correspondientes a la piridina. A menos que un contexto dicte lo contrario, el piridilo y el piridileno son normalmente 2-piridilo y piridin-2,6-diilo, respectivamente.
- 30 • Por heterocicloalcano se entiende un cicloalcano, normalmente un cicloalcano C<sub>5-6</sub>, en el que uno o más restos CH<sub>2</sub> se reemplazan por heteroátomos, normalmente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre. Cuando un heteroátomo es nitrógeno, se comprenderá que el resto CH<sub>2</sub> se reemplaza formalmente por NH, no N. Por heterocicloalquilo en el presente documento se entiende un radical formado formalmente por extracción de un átomo de hidrógeno de un heterocicloalcano. Algunos ejemplos clásicos de grupos heterocicloalquilo son aquellos en los que el heterocicloalquilo se forma formalmente por extracción de un átomo de hidrógeno del átomo de nitrógeno. Algunos grupos heterocicloalquilo clásicos incluyen pirrolidin-1-ilo, piperidin-1-ilo y morfolin-4-ilo, es decir, en los que el heterocicloalquilo se forma formalmente por extracción de un átomo de hidrógeno del átomo de nitrógeno del heterocicloalcano precursor.
- 35 • Por arilalquilo se entiende alquilo sustituido con arilo. De manera análoga, por aminoalquilo se entiende alquilo sustituido con amino, por hidroxialquilo se entiende alquilo sustituido con hidroxilo y así sucesivamente.
- 40 • En el presente documento se describen diversos puentes de alquileo. Dichos puentes alquileo son de forma clásica, aunque no necesariamente, puentes de alquileo de cadena lineal. Pueden, sin embargo, ser grupos alquileo cíclicos (por ejemplo, un puente de alquileo C<sub>6</sub> puede ser ciclohexileno, y si es así es normalmente ciclohexil-1,4-eno). Cuando un puente es, por ejemplo, un puente de arileno C<sub>6-10</sub>, éste puede ser, por ejemplo, fenileno o el correspondiente arileno formado mediante extracción de dos átomos de hidrógeno del naftaleno. Cuando un puente comprende una o dos unidades de alquileo C<sub>1-3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6-10</sub>, dichos puentes pueden ser, por ejemplo, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-. Cuando está presente, el fenileno es normalmente fenil-1,4-eno. Se comprenderá que cada uno de estos puentes puede estar opcionalmente sustituido una o más veces, por ejemplo, una vez, con grupos alquilo C<sub>1-24</sub> seleccionados independientemente (por ejemplo, alquilo C<sub>1-18</sub>).
- 45 • Por alquil éter se entiende un radical de fórmula -alquilen-O-alquilo, en donde alquileo y alquilo son como se definen en el presente documento.

50 Cuando un grupo alquilo o arilo está opcionalmente sustituido, esto puede ser, salvo que el contexto dicte expresamente otra cosa, con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en -halo, -OH, -OR<sup>10</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>10</sup>, -N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -N(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, -C(O)R<sup>10</sup>, -OC(O)R<sup>10</sup>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -C(O)NH<sub>2</sub>, -C(O)NHR<sup>10</sup>, -C(O)N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -heterorilo, -R<sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup>, -SH, -P(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -P(O)(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -P(O)(OH)<sub>2</sub>, -P(O)(OR<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -NHC(O)R<sup>10</sup> y -N(R<sup>10</sup>)C(O)R<sup>10</sup>, en donde cada R<sup>10</sup> se selecciona independientemente entre alquilo, arilo, aralquilo opcionalmente sustituido una o dos o más veces con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en -halo, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -P(O)(OH)<sub>2</sub>, -P(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.

60 Cuando se indique que un resto en particular descrito en el presente documento está opcionalmente sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, puede haber presentes uno o más de dichos sustituyentes, en cualquiera de las partes del resto así sustituido. Por ejemplo, cuando se hace referencia a un aril C<sub>6-10</sub>alquilo C<sub>1-24</sub> sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, la porción arilo C<sub>6-10</sub> o la porción alquileo C<sub>1-24</sub>, o ambas, pueden estar opcionalmente sustituidas con uno o más grupos alquilo C<sub>1-6</sub>. Normalmente, sin embargo, en dichos casos, el resto concreto se sustituye únicamente una vez.

65 Como se sabe, la capacidad de los secantes de metales de catalizar el curado de las composiciones de recubrimiento curables por oxidación surge de su capacidad para participar en la química *redox*.

Una formulación de la invención puede, y generalmente se utilizará, en la fabricación de una composición de recubrimiento curable por oxidación formulada completamente. En la expresión "composición de recubrimiento curable por oxidación formulada completamente" están implícitas, como es conocido por los expertos en la materia, las formulaciones curables por oxidación que comprenden componentes adicionales además del aglutinante (el material curable por oxidación, que es predominantemente resina alquídica curable por oxidación de acuerdo con la presente invención), una fase continua acuosa o no acuosa disolvente/líquida y cualquier secante de metal destinado a acelerar el proceso de curado. Dichos componentes adicionales se incluyen generalmente para conferir propiedades deseables a la composición de recubrimiento, tales como color u otras características visuales, tales como brillo o mate), estabilidad física, química e incluso biológica (se confiere una mayor estabilidad biológica a las composiciones de recubrimiento mediante el uso de biocidas, por ejemplo), o textura, plasticidad, adherencia y viscosidad modificadas.

Por ejemplo, dichos componentes adicionales opcionales se pueden seleccionar entre disolventes, antioxidantes (denominados a veces agentes antiescamas), secantes adicionales (es decir, que no comprendan un quelante de las fórmulas (I), (I-B), (II), (II-B) o (II-C)), secantes auxiliares, colorantes (incluyendo tintas y pigmentos coloreados), cargas, plastificantes, modificadores de la viscosidad, absorbentes de luz UV, estabilizantes, agentes antiestáticos, pirorretardantes, lubricantes, emulsionantes (en particular cuando una composición o formulación de recubrimiento curable por oxidación de la invención tiene base acuosa), agentes antiespumantes, modificadores de la viscosidad, agentes anti-incrustantes, biocidas (por ejemplo, bactericidas), fungicidas, alguicidas e insecticidas), agentes anticorrosión, agentes antirreflectantes, agentes anticongelantes, ceras y espesantes. Normalmente, las formulaciones preparadas de acuerdo con las realizaciones del método del segundo aspecto de la invención comprenderán al menos un disolvente orgánico, seleccionado entre la lista de disolventes descrita anteriormente, una carga y generalmente un agente antiescamas, además del alquídico y opcionalmente otros aglutinantes y quelantes presentes en la formulación de la invención. El experto está familiarizado con la incorporación de estos y otros componentes en composiciones de recubrimiento curables por oxidación para optimizar las propiedades de dichas composiciones.

Se apreciará que algunos de estos componentes adicionales opcionales poseen más de una propiedad funcional. Por ejemplo, algunas cargas pueden funcionar también como colorantes. La naturaleza de cualquier componente adicional y las cantidades utilizadas pueden determinarse de acuerdo con los conocimientos de los expertos en la técnica y dependerán de la aplicación a la que se destinen las composiciones de recubrimiento curables. En los párrafos siguientes se analizan ejemplos de componentes adicionales opcionales, que pretenden ser ilustrativos, no limitantes.

Cuando se produce una composición de recubrimiento curable por oxidación completamente formulada que es, por ejemplo, una pintura, a menudo se incluyen uno o más antioxidantes (denominados habitualmente en la técnica agentes antiescamas) para evitar el curado prematuro de la composición de recubrimiento curable por oxidación antes de su uso. Dicho curado prematuro puede manifestarse por, por ejemplo, la formación de una piel o de grumos en la composición de recubrimiento curable por oxidación como resultado del curado durante el almacenamiento, por ejemplo, el endurecimiento de la superficie de una capa de pintura en una lata, debido a la actividad del secante con el oxígeno en el aglutinante curable por oxidación. Se entiende que los agentes antiescamas reducen la formación de escamas inactivando los radicales formados y/o inactivando los catalizadores de secado al unirse a uno o más de los sitios de coordinación. Algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metiletilcetoxima, acetonoxima, butiraldoxima, metilisobutilcetoxima, 2-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, hidroquinona *t*-butílica, dialquihidroxilamina, acetato de acetilo, amoniaco, vitamina E (tocoferol), hidroxilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, 2-*t*-butil-4-metilfenol y 2-[(1-metilpropil)amino]etanol. De acuerdo con realizaciones particulares, el agente antiescamas se selecciona del grupo que consiste en metiletilcetoxima, acetonoxima, butiraldoxima, dialquihidroxilamina, amoniaco, hidroxilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, *o*-ciclohexilfenol, *p*-ciclohexilfenol y 2-*t*-butil-4-metilfenol.

La cantidad de agente antiescamas presente en una composición de recubrimiento curable por oxidación es normalmente de entre aproximadamente el 0,001 y aproximadamente el 2,5 % en peso. El agente antioxidante o antiescamas puede añadirse a una formulación de resina de base alquídica, por ejemplo, de la invención, junto con (o por separado de) el quelante antes o durante la preparación de una composición de recubrimiento curable por oxidación formulada completamente (por ejemplo, una pintura u otra composición de recubrimiento).

Los colorantes incluyen pigmentos y tintas. El dióxido de titanio es un pigmento incluido habitualmente en muchas composiciones de recubrimiento, en particular, pinturas.

Pueden añadirse cargas a una composición de recubrimiento curable por oxidación por varias razones, por ejemplo, para dar volumen a la composición de recubrimiento y comparar propiedades particulares de la composición curada. Normalmente, las cargas serán sólidos inorgánicos que se introducen generalmente en forma de partículas (finamente divididos). Algunos ejemplos incluyen sílice, silicatos o arcillas (por ejemplo, mica, talco, caolín), carbonato u otros minerales y sales u óxidos de metales (tales como mármol, cuarcita). Otras cargas adecuadas serán evidentes para el experto en la materia.

Puede resultar ventajoso, si un fabricante de resinas alquídicas ha determinado una concentración particular de secante de metal que es apropiada para una formulación de resina de base alquídica particular, que el fabricante recomiende a los usuarios de la formulación una fuente apropiada de iones de metales de transición que puedan

añadirse para generar *in situ* el secante de metal deseado.

Además, de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención, se proporciona un kit que comprende una formulación que comprende una resina curable de base alquídica curable por oxidación y un quelante como se define de acuerdo con el primer aspecto de la invención que comprende menos del 0,001 % en peso de iones de cada uno de al menos manganoso, hierro, cobalto, vanadio y cobre y, por separado, una composición que comprende una fuente de iones de manganoso, a menudo en forma de una sal, como se han descrito anteriormente, para su mezcla con una formulación de la invención. Opcionalmente, el kit puede comprender instrucciones u otras orientaciones sobre los métodos de acuerdo con los cuales pueden ponerse en contacto la formulación y los iones de manganoso. De esta manera, la fabricación de una formulación de la invención puede, tras optimizar la naturaleza de la fuente de iones de manganoso, por ejemplo, mediante la preparación de una solución particular de una sal de manganoso particular, optimizar la forma de preparar las formulaciones que contienen complejos de manganoso. La preparación de una composición de recubrimiento de base alquídica curable por oxidación puede ser realizada por el fabricante de dichas composiciones (por ejemplo, un fabricante de pinturas) o por un consumidor final de composiciones de recubrimiento de base alquídica curables por oxidación, que puede poner en contacto una fuente de iones de manganoso con una composición de recubrimiento de base alquídica curable por oxidación que, por lo demás, está formulada completamente.

También está dentro del alcance de la actual invención que un fabricante de pintura, por ejemplo, añada mezclas comerciales de jabón de metal y quelante, tales como el ejemplo no limitante de Borchers® Dry 0410 (una mezcla de bpi con Mn(neodecanoato)<sub>2</sub> disponible comercialmente en OMG). El quelante adicional presente en la resina alquídica mejorará el comportamiento de secado sin causar un amarilleamiento excesivo que podría producirse si se añadiera más cantidad de la mezcla de jabón de Mn y ligando a la formulación de la pintura.

Adicionalmente, pueden añadirse uno o más secantes auxiliares a la composición de recubrimiento curable por oxidación formulada completamente. Dichos secantes auxiliares pueden ser componentes adicionales opcionales dentro de, pero a menudo no presentes en, la formulación de la invención. Dichos secantes auxiliares incluyen jabones de ácidos grasos de circonio, bismuto, bario, cerio, calcio, litio, estroncio y cinc. Normalmente, los jabones de ácidos grasos son octanoatos, hexanoatos y naftenatos opcionalmente sustituidos. Sin quedar ligados a teoría alguna, se entiende generalmente que los secantes auxiliares (a veces denominados secantes completos) disminuyen el efecto de adsorción del secante principal sobre las partículas sólidas a menudo presentes en una composición de recubrimiento curable por oxidación. Si se desea, también puede haber otros secantes auxiliares no basados en metales. Éstos pueden incluir, por ejemplo, compuestos de tiol, como se describe en el documento US 2001/0008932 A1 (Bakkeren *et al.*) o biomoléculas como se describe en el documento US 2005/0245639 A1 (Oostveen *et al.*). Las concentraciones de secantes auxiliares dentro de las composiciones de recubrimiento curables por oxidación (o formulaciones de la invención) están normalmente entre aproximadamente el 0,01 % en peso y el 2,5 % en peso como es conocido en la técnica.

Las formulaciones de la invención (incluyendo las composiciones de recubrimiento curables por oxidación formuladas completamente descritas en el presente documento) pueden utilizarse como recubrimiento decorativo, por ejemplo, aplicadas en sustratos de madera, tales como marcos de puertas o ventanas, o para otros sustratos tales como los fabricados con materiales sintéticos (tales como plásticos, incluyendo materiales elastoméricos), hormigón, cuero, material textil, vidrio, cerámica o metal, de acuerdo con el quinto aspecto de la invención. La composición así aplicada puede dejarse curar a continuación. A este respecto, el tercer aspecto de la invención está dirigido a una formulación de acuerdo con el primer aspecto u obtenible de acuerdo con el segundo aspecto, cuando se cura.

Todas y cada una las referencias patentes y no patentes a las que se hace referencia en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad, como si todo el contenido de cada referencia se recogiera en el presente documento en su totalidad.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran de forma más completa las realizaciones de esta invención.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

El ligando N,N,N-tris(piridin-2-ilmetil)amina se preparó en forma de la sal de ácido perclórico (TPA.3HClO<sub>4</sub>) como se ha divulgado en cualquier otro sitio (G. Anderegg y F. Wenk, *Helv. Chim. Acta*, 50, 2330-2332 (1967) y B.G. Gafford *et al.*, (*Inorg. Chem.*, 28, 60-66, 1989)). La N-metil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il-metil)metilamina (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi) se obtuvo como han divulgado M. Klopstra *et al.* (*Eur. J. Inorg. Chem.*, 4, 846-856 (2006)). El 1,1,1-tris(piridin-2-ilmetil)metano (TPM) se preparó según lo publicado por R. Clavreul, B. Bloch (*Macromol. Chem.*, 47, 118, (1987)). El 1,2-bis[2-bis(6-metil-2-piridil)metil]-6-piridil]etano (L) se ha preparado según lo descrito por M. Kodera, *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11006 (1999)).

Compuesto (1): Se preparó [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(TPA)<sub>2</sub>](S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3/2</sub> (TPA = tris(piridin-2-ilmetil)amina) como describieron D.J. Hodgson *et al.* (*Inorg. Chim. Acta*, 141, 167-188 (1988)).

Compuesto (2): el [Mn(N2pi2)Cl<sub>2</sub>] (N2pi2 = 2,4-di-(2-piridil)-3,7-dimetil-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-

dicarboxilato) fue preparado por P. Comba *et al.* (J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3997-4001 (1998)).

Compuesto (3): el  $[\text{Fe}(\text{N}2\text{pi}2)\text{Cl}_2]$  se preparó según lo publicado por P. Comba *et al.* (Inorg. Chim. Acta, 337, 407-419 (2002)).

5 La resina alquídica (número de catálogo A/1552/15; una solución de resina alquídica al 70 % en peso en aguarrás) se obtuvo en Acros Organics. El 2-etilhexanoato de manganeso (II) (abreviado como Mn(2-EH)<sub>2</sub> a continuación; número de catálogo 93-2532; solución al 40 % en alcohol mineral, 6 % en peso de Mn) se obtuvo en Strem Chemicals. El acetato de manganeso (II) tetrahidratado se obtuvo en Aldrich. El cloruro de manganeso tetrahidratado y el cloruro de hierro tetrahidratado se obtuvieron en Fluka. El sulfato de hierro heptahidratado y el hidróxido de potasio se obtuvieron en Merck. Se ha utilizado un lote comercial de naftenato de hierro, al 40 % en alcoholes minerales, 6 % de hierro, ex Strem Chemicals Inc. Esta muestra se abreviará como Fe(naft)<sub>2</sub> en la sección siguiente. El cobalto Hex-Cem (12 % de cobalto) se obtuvo en OMG.

15 En general, el secante se añadió a la resina 1 día antes de la aplicación sobre una placa de vidrio. El espesor de la capa era de 37 μm (utilizando un aplicador de película Cube). La sequedad de la resina se determinó utilizando un registrador de secado B.K. modelo n° 3.

Se dan dos fases del proceso de secado:

- Secado superficial: La aguja todavía atraviesa la película de resina, pero deja un rastro interrumpido.
- Secado completo: La aguja ya no atraviesa la película.

#### 25 **Experimento 1a: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se suspendieron homogéneamente 3,23 mg de TPA en 50 μl de etanol. Se añadieron 0,92 mg de hidróxido de potasio disuelto en 50 μl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 μl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:TPA de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 μm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1 h y un tiempo de secado completo de 1,5 h.

#### 35 **Experimento 1b: Mn(acetato)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque se utilizó acetato de manganeso (II) tetrahidratado en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>. Se disolvieron 1,34 mg de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en 50 μl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1 h y un tiempo de secado completo de 1,5 h.

#### 40 **Experimento 1c: MnCl<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque se utilizó cloruro de manganeso tetrahidratado en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>. Se disolvieron 1,08 mg de cloruro de manganeso tetrahidratado en 50 μl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1,25 h y un tiempo de secado completo de 1,75 h.

#### **Experimento 1d:**

##### 50 **Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina (nivel de Mn: 0,005 %)**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque las concentraciones de TPA, hidróxido de potasio y Mn(2-EH)<sub>2</sub> se redujeron a la mitad. Se suspendieron homogéneamente 1,62 mg de TPA en 50 μl de etanol. Se añadieron 0,46 mg de hidróxido de potasio disuelto en 25 μl de etanol. A esto, se añadieron 2,5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 25 μl de heptano. El nivel de Mn fue del 0,005 % en peso con respecto a la solución de resina (0,007 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:TPA de 1:1. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1,75 h y un tiempo de secado completo de 2 h.

#### **Experimento 1e:**

##### 60 **Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:2), a continuación añadidos a la resina (nivel de Mn: 0,005 %)**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque la concentración de Mn(2-EH)<sub>2</sub> se redujo a la mitad, mientras que la de TPA permaneció igual (produciendo una relación molar de Mn a TPA de 1:2). A la mezcla de TPA e hidróxido de potasio, se añadieron 2,5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 25 μl de heptano. El nivel de Mn fue del 0,005 % en peso con respecto a la solución de resina (0,007 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:TPA de 1:2. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1,25 h y un tiempo de secado completo de 1,75 h.

**Experimento 1f: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPA 1:1 (TPA premezclado con la resina)**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque el TPA y el hidróxido de potasio se añadieron a la resina un día antes que el Mn(2-EH)<sub>2</sub>. El día 1 se suspendieron homogéneamente 3,23 mg de TPA en 50 µl de etanol y se añadieron 0,92 mg de hidróxido de potasio disuelto en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 3 g de la resina y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 2 se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 3 se determinaron los tiempos de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1,0 h y un tiempo de secado completo de 1,5 h.

**Experimento 1g: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1)**

Se disolvieron 1,59 mg de TPA (no protonado, ex PIChemicals) en 50 µl de acetonitrilo. A esto, se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano, seguido de 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:TPA de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 0,9 h y un tiempo de secado completo de 1,5 h.

**Experimento comparativo 2a: Fe(naft)<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadir a la resina**

Se suspendieron homogéneamente 3,18 mg de TPA en 50 µl de etanol. Se añadieron 0,92 mg de hidróxido de potasio disuelto en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Fe(naft)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Fe fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Fe:TPA de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2 h y un tiempo de secado completo de 3,75 h.

**Experimento comparativo 2b: FeCl<sub>2</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadir a la resina**

Se repitió el experimento 2a, excepto porque se utilizó cloruro de hierro (II) tetrahidratado en lugar de Fe(naft)<sub>2</sub>. Se suspendieron homogéneamente 1,07 mg de cloruro de hierro (II) tetrahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,75 h y un tiempo de secado completo de 4,25 h.

**Experimento comparativo 2c: FeSO<sub>4</sub> y ligando TPA mezclados (1:1), a continuación añadir a la resina**

Se repitió el experimento 2a, excepto porque se utilizó sulfato de hierro heptahidratado en lugar de Fe(naft)<sub>2</sub>. Se suspendieron homogéneamente 1,49 mg de sulfato de hierro heptahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,5 h y un tiempo de secado completo de 5,25 h.

**Experimento comparativo 2d: Fe(naft)<sub>2</sub> y ligando TPA (1:1) - Ligando TPA premezclado con resina**

Se repitió el experimento 2a, excepto porque el TPA y el hidróxido de potasio se añadieron a la resina un día antes que el Fe(naft)<sub>2</sub>. El día 1 se suspendieron homogéneamente 3,18 mg de TPA en 50 µl de etanol y se añadieron 0,92 mg de hidróxido de potasio disuelto en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 3 g de la resina y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 2 se añadieron 5 mg de Fe(naft)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 3 se determinaron los tiempos de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,25 h y un tiempo de secado completo de 5,25 h.

**Experimento comparativo 3a: Complejo de Mn-TPA (1) (no es un ejemplo de la invención)**

Se repitió el experimento 1a excepto porque ahora se añadió un complejo de Mn-TPA (1) bien definido a la solución de resina en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>, KOH y ligando TPA. Se disolvieron 2,63 mg de complejo de Mn-TPA en 200 µl de agua y se añadieron a la solución de resina. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida). Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1,25 h y un tiempo de secado completo de 2,75 h.

**Experimento 4a: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se disolvieron 1,59 mg de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso

con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 1 h y un tiempo de secado completo de 2 h.

5 **Experimento 4b: Mn(acetato)<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento 4a, excepto porque se utilizó acetato de manganeso (II) tetrahidratado en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>. Se disolvieron 1,34 mg de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,5 h y un tiempo de secado completo de 2,75 h.

10

**Experimento 4c: MnCl<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento 4a, excepto porque se utilizó cloruro de manganeso tetrahidratado en lugar de Mn(2-EH)<sub>2</sub>. Se disolvieron 1,08 mg de cloruro de manganeso tetrahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Adicionalmente, Se añadieron 0,92 mg de hidróxido de potasio disuelto en 50 µl de etanol. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 0,75 h y un tiempo de secado completo de 1 h.

15

**Experimento 4d: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi (1:1) - (CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi premezclado con resina)**

Se repitió el experimento 4a, excepto porque el CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi se añadió un día antes que el Mn(2-EH)<sub>2</sub>. El día 1 se disolvieron 1,59 mg de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 3 g de la solución de resina y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 3 se determinaron los tiempos de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 0,75 h y un tiempo de secado completo de 1,5 h.

20

**Experimento comparativo 5a: Fe(naft)<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados 1:1, a continuación añadir a la resina**

Se disolvieron 1,56 mg de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Fe(naft)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Fe fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Fe:CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,75 h y un tiempo de secado completo de 4,25 h.

25

**Experimento comparativo 5b: FeCl<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento comparativo 5a, excepto porque se utilizó cloruro de hierro (II) tetrahidratado en lugar de Fe(naft)<sub>2</sub>. Se suspendieron homogéneamente 1,07 mg de cloruro de hierro (II) tetrahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2 h y un tiempo de secado completo de 3 h.

30

**Experimento comparativo 5c: FeSO<sub>4</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento comparativo 5a, excepto porque se utilizó sulfato de hierro heptahidratado en lugar de Fe(naft)<sub>2</sub>. Se suspendieron homogéneamente 1,49 mg de sulfato de hierro heptahidratado en 50 µl de etanol y se añadieron a la solución de resina. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,25 h y un tiempo de secado completo de 3,5 h.

35

50 **Experimento comparativo 5d: Fe(naft)<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi mezclados (1:2), a continuación añadidos a la resina**

Se repitió el experimento comparativo 5a, excepto porque se duplicó el nivel de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi. Se disolvieron 3,12 mg de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron el Fe(naft)<sub>2</sub> y la solución de resina. El nivel de Fe fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Fe:CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi de 1:2. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2 h y un tiempo de secado completo de 4 h.

55

**Experimento comparativo 5e: Fe(naft)<sub>2</sub> y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi (1:1) - CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi premezclado con resina**

Se repitió el experimento comparativo 5a, excepto porque el CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi se añadió un día antes que el Fe(naft)<sub>2</sub>. El día 1 se disolvieron 1,56 mg de CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 3 g de la solución de resina y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 2 se añadieron 5 mg de Fe(naft)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano y se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto. El día 3 se determinaron los tiempos de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 2,75 h y un tiempo de secado completo de 5,25 h.

60

65

**Experimento 6: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y ligando TPM mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se disolvieron 1,58 mg de TPM en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:TPM de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 0,75 h y un tiempo de secado completo de 2,5 h.

**Experimento 7: Mn(2-EH)<sub>2</sub> y 1,2-bis((2-bis(piridin-2-il)metil)-6-metil-piridinil)etano (L) mezclados (1:1), a continuación añadidos a la resina**

Se disolvieron 2,77 mg de L en 50 µl de etanol. A esto, se añadieron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> disueltos en 50 µl de heptano. Esta mezcla se dejó durante 15 minutos, tras lo cual se añadieron 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un vial cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida) y una relación molar Mn:L de 1:1. La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 3,5 h y un tiempo de secado completo de 4 h.

**Experimento comparativo 8**

Se repitió el experimento 4a, excepto porque ahora se utilizaron 5 mg de Mn(2-EH)<sub>2</sub> sin ligando adicional. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (produciendo un nivel de Mn del 0,014 % en peso con respecto a la resina sólida). No se observó secado dentro de 12 h.

**Experimento comparativo 9**

Se repitió el experimento comparativo 5a, excepto porque ahora se utilizaron 5 mg de Fe(naft)<sub>2</sub> sin ligando adicional. El nivel de Fe fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (produciendo un nivel de Fe del 0,014 % en peso con respecto a la resina sólida). No se observó secado dentro de 12 h.

**Experimento comparativo 10**

Se repitió el experimento 1a, excepto porque ahora se añadió jabón de cobalto (con un nivel de cobalto del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida)). Se disolvieron 2,5 mg de cobalto Hex-Cem en 50 µl de heptano y se añadió resina a 3 g de resina alquídica. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 8,5 h y un tiempo de secado completo de 9 h.

**Experimento comparativo 11 [Mn(N<sub>2</sub>Pi<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (2)**

Se disolvieron 3,08 mg de (2) en 50 µl de agua y se añadieron a 3 g de resina alquídica. La mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 1 minuto y se almacenó en un recipiente cerrado hasta el día siguiente a la temperatura ambiente. El nivel de Mn fue del 0,01 % en peso con respecto a la solución de resina (0,014 % en peso con respecto a la resina sólida). La solución de resina se aplicó sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 37 µm. El proceso de secado se siguió con un registrador de secado. No se observó secado dentro de 12 h.

**Experimento comparativo 12 [Fe(N<sub>2</sub>Pi<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (3)**

Se repitió el experimento 11, excepto porque ahora se utilizaron 3,04 mg de (3) disueltos en 50 µl de agua (produciendo un nivel de Fe del 0,014 % en peso con respecto a la resina). Se obtuvo un tiempo de secado superficial de 3,75 h. No hay secado completo dentro de 10 h.

Los resultados presentados anteriormente muestran lo siguiente:

1. Se obtiene una buena actividad de secado alquídico cuando se premezcló TPA con Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Mn(acetato)<sub>2</sub> y Mn(cloruro)<sub>2</sub>, respectivamente (experimentos 1a-1c). Por lo tanto, el contraión específico de la sal de manganeso no influye de forma significativa en el comportamiento de secado frente a la resina alquídica. En las mismas condiciones, el Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> sin ligando añadido no mostró secado dentro de 12 h (experimento comparativo 8).

2. Empleando el mismo nivel del secante convencional Co(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> que el utilizado para las pruebas con mezclas de Mn-TPA (0,014 % en peso de metal con respecto a la resina alquídica), dio lugar a una actividad de secado de pintura mucho peor para el Co(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> en comparación con las mezclas de Mn-TPA (experimentos 1a-1c con respecto al experimento comparativo 10).

3. La reducción del nivel de jabón de Mn (y TPA) hasta un nivel del 0,007 % en peso con respecto a la resina

alquídica, aún condujo a un buen comportamiento de secado, lo que indica que el formulador de la pintura tiene flexibilidad para elegir el nivel óptimo de sal de Mn y ligando TPA (experimento 1d).

4. La duplicación del nivel de TPA manteniendo constante el nivel de manganeso en un 0,007 % en peso condujo a una clara reducción del tiempo de secado superficial (experimento 1e con respecto al 1d).

5. La premezcla del ligando TPA en la resina alquídica con la adición de Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> al día siguiente condujo al mismo tiempo de secado que cuando se premezcló en primer lugar Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> con TPA y se añadió esta mezcla a la resina alquídica (experimento 1f con respecto al 1a).

6. El Fe(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, el cloruro de hierro (II) y el sulfato de hierro (II) premezclados con TPA a un nivel del 0,014 % en peso también mostraron un secado mejorado con respecto al (2-etilhexanoato)<sub>2</sub> de cobalto al mismo nivel (experimentos comparativos 2a-2c con respecto al experimento comparativo 10). En las mismas condiciones, el Fe(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> sin ligando añadido no mostró secado dentro de 10 h (experimento comparativo 9).

7. La premezcla del ligando TPA en la resina, con la adición de (2-etilhexanoato)<sub>2</sub> de hierro al día siguiente dio lugar a un secado acelerado en comparación con el (2-etilhexanoato)<sub>2</sub> de cobalto.

8. El uso del complejo dinuclear MnTPA bien definido (1) produjo una actividad ligeramente inferior a la obtenida al utilizar la mezcla de sal de manganeso / TPA (experimento comparativo 3a con respecto al experimento 1a-1c), pero sigue siendo mucho más rápido que el Mn(etilhexanoato)<sub>2</sub> o el Co(etilhexanoato)<sub>2</sub> (experimentos comparativos 8 y 10 respectivamente).

9. Se obtiene una buena actividad de secado alquídico cuando se premezcló CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi con Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Mn(acetato)<sub>2</sub> y Mn(cloruro)<sub>2</sub>, respectivamente (experimentos 4a-4c), y de hecho similar a la encontrada en los experimentos análogos con TPA (experimentos 1a-1c). También el experimento en el que se realizó la primera premezcla del ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi en la resina y después de un día se añadió el jabón de manganeso dio como resultado un buen comportamiento de secado como el observado para el análogo del TPA (experimento 4d con respecto al 1f). Estos resultados apoyan adicionalmente el uso de quelantes de fórmulas (I) y (II) que son capaces de quelar un ion de un metal de transición a través de cuatro átomos de nitrógeno para activar los iones de manganeso con el fin de secar eficazmente resinas alquídicas.

10. Las sales de hierro con CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi también muestran un mejor comportamiento de secado en comparación con Fe(naft)<sub>2</sub> y Co(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> (experimentos comparativos 5a-5c con respecto a los experimentos comparativos 9 y 10).

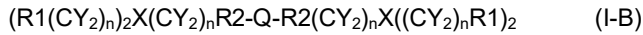
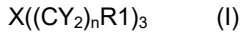
11. La premezcla del ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi con la resina dio lugar, tras la adición posterior, a un buen secado en comparación con los experimentos de premezcla de jabón de Fe y ligando CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi (experimento comparativo 5e con respecto al 5a).

12. La mezcla de Mn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> con TPM también dio lugar a un secado excelente de la pintura (experimento 6).

13. Comparando los resultados de secado de pintura de las sales de Mn con los ligandos tetradentados TPA y CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi con los de un complejo de manganeso denominado bispidon (2), que se describe en el documento WO 2008/003652 A1 (Unilever PLC *et al.*), se demuestra que la actividad de secado alquídico de los complejos/mezclas de manganeso TPA y CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi es sorprendentemente buena (experimentos 1a-1f con respecto al experimento comparativo 11). Se han obtenido conclusiones similares para los análogos de hierro (experimentos comparativos 2a-2d con respecto al experimento comparativo 12). Estos resultados son incluso más sorprendentes, ya que uno de los complejos de hierro preferidos descrito en el documento WO 2008/003652 A1, con un ligando de bispidon pentadentado (2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato), muestra una muy buena actividad secante, mientras que el complejo de hierro análogo con el ligando de bispidon tetradentado (compuesto 3 del presente documento, que tiene un grupo 7-metilo en lugar del grupo 7-(piridin-2-ilmetil) en el ligando de bispidon pentadentado) no muestra ninguna actividad secante apreciable. Por lo tanto, sabiendo que otro secante preferido divulgado en el documento WO 2008/003652 A1, el complejo de hierro de N,N-bis(piridin-2-ilmetil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano (MeN4pi) (de la clase II como se describe en esa publicación), también es muy activo como secante, cabría esperar encontrar una tendencia similar a la encontrada para los compuestos de bispidon: la eliminación de un grupo piridina del ligando pentadentado N4pi daría lugar a una escasa actividad secante. Es muy sorprendente, de hecho, que tanto el TPA como el CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi con Fe (y Mn) presenten una actividad de secado de pintura tan buena. También es sorprendente que, aunque los resultados mostrados en el documento WO 2008/003652 A1 indicaban que los complejos de hierro de los ligandos bispidon y N4pi son los más interesantes como secantes, los resultados presentados en el presente documento indican claramente que los complejos de manganeso con TPA, CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub>pi y TPM son aún más activos que los correspondientes complejos de hierro.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende una resina curable de base alquídica curable por oxidación y un quelante, que es de las fórmulas (I) o (I-B):



(en las que:

el o cada X es N o CZ, en donde R se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-24</sub>-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, alquil C<sub>1-24</sub>arilo C<sub>6-10</sub>-O-alquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-24</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> y alquil C<sub>1-24</sub>arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>;

n es 0 si X = CZ y 1 si X = N;

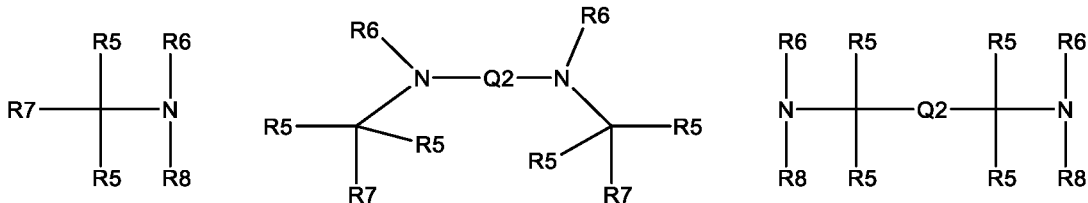
cada Y se selecciona independientemente de entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;

cada -R1 se selecciona independientemente entre -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub>; -CY<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>, en el que R<sub>3</sub> y el átomo de nitrógeno N al que está unido representan un grupo heterocicloalquilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-6</sub>, que está conectado al resto CY<sub>2</sub> adyacente a través del átomo de nitrógeno N; o representa un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado de entre piridin-2-ilo, pirazin-2-ilo, quinolin-2-ilo, pirazol-1-ilo, pirazol-3-ilo, pirrol-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, pirimidin-2-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,3-triazol-2-ilo, 1,2,3-triazol-4-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y tiazol-2-ilo;

ambos restos -R<sub>2</sub>-, si están presentes, se seleccionan independientemente de entre un grupo heteroarileno opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado entre piridin-2,6-diilo, pirazin-2,6-diilo, quinolin-2,8-diilo, pirazol-1,3-diilo, pirrol-2,5-diilo, imidazol-1,4-diilo, imidazol-2,5-diilo, pirimidin-2,6-diilo, 1,2,3-triazol-2,5-diilo, 1,2,4-triazol-1,3-diilo, 1,2,4-triazol-3,5-diilo y tiazol-2,4-diilo;

Q representa un puente seleccionado del grupo que consiste en un resto alquileno C<sub>1-6</sub>, un resto arileno C<sub>6-10</sub> o un resto que comprende una o dos unidades de alquileno C<sub>1-3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6-10</sub>, puente que está opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1-24</sub> y grupos OH seleccionados independientemente);

o es de las fórmulas (II), (II-B) o (II-C):



(II)

(II-B)

(II-C)

(en las que:

cada -R5 se selecciona independientemente de entre -CH<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>9</sub> o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> seleccionado de entre piridin-2-ilo, pirazin-2-ilo, quinolin-2-ilo, pirazol-1-ilo, pirazol-3-ilo, pirrol-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, pirimidin-2-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,2,3-triazol-2-ilo, 1,2,3-triazol-4-ilo, 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y tiazol-2-ilo;

el o cada -R6 representa independientemente -R<sub>10</sub>-R<sub>11</sub>;

el o cada -R7 y el o cada -R8 representa independientemente hidrógeno o un grupo seleccionado entre alquilo C<sub>1-18</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, heteroarilo C<sub>5-10</sub>, aril C<sub>6-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub> y heteroaril C<sub>5-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub>, cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, a condición de que ningún -R7 o -R8 pueda ser una de las posibilidades permitidas para -R5;

el o cada -R<sub>10</sub>- representa independientemente alquileno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>;

el o cada -R<sub>11</sub> representa independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, heteroarilo C<sub>5-10</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, heteroaril C<sub>5-10</sub>alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, un grupo -CY<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1-24</sub>)<sub>2</sub> o -CY<sub>2</sub>NR<sub>9</sub>;

cada -NR<sub>9</sub> representa independientemente un resto en el que R<sub>9</sub> y el átomo de nitrógeno N al que está unido representan un grupo heterocicloalquilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-20</sub>, que está conectado al resto del quelante a través del átomo de nitrógeno N; y

Q2 representa un puente seleccionado del grupo que consiste en un resto alquileno C<sub>1-6</sub>, un resto arileno C<sub>6-10</sub>

o un resto que comprende una o dos unidades de alquileo C<sub>1-3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6-10</sub>, puente que está opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1-24</sub> y grupos OH seleccionados independientemente), comprendiendo la formulación un complejo que comprende el quelante y un ion de manganeso, en donde el complejo no se ha aislado del medio en el que se preparó.

5

2. La formulación de la reivindicación 1, en donde:

el o cada X es N o CZ en donde Z se selecciona de entre H, metilo, hidroximetilo, metoximetilo y bencilo;

cada Y, si está presente, es H;

10 cada -R1 es piridin-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1-6</sub>;

ambos restos -R2-, si están presentes, son piridin-2,6-diilo, imidazol-1,4-diilo o imidazol-2,5-diilo;

cada R5 es piridin-2-ilo opcionalmente sustituido;

15 el o cada -R7 es selecciona entre -H, metilo y bencilo;

el o cada -R8 es selecciona entre -H, alquilo C<sub>1-18</sub> y bencilo;

el o cada -R10- es -CH<sub>2</sub>-;

el o cada R11 es piridin-2-ilo, imidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo o bencimidazol-2-ilo opcionalmente sustituidos, por ejemplo, piridin-2-ilo sin sustituir; y

20 cada Q y Q2, si está presente, se selecciona de entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-, 1,2-fenileno y 1,4-fenileno, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub>, por ejemplo, cada Q y Q2, si está presente, es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

3. La formulación de la reivindicación 1, en donde el quelante es N-metil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina, N-bencil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina, N,N-dimetil-bis(piridin-2-il)metilamina, N-metil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, N-bencil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano), N-metil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano o N-bencil-N-(piridin-2-il-metil-1,1-bis(piridin-2-il)-2-fenil-1-aminoetano, por ejemplo, en donde el quelante es N,N,N-tris(piridin-2-il-metil)amina, tris(piridin-2-il)metano, N-metil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina o N-bencil-N-(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina.

25

30 4. Un método de preparación de una formulación como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, método que comprende poner en contacto una composición que comprende la resina de base alquídica con una composición que comprende el quelante, y que comprende además poner en contacto la composición que comprende la resina de base alquídica con una fuente de iones de manganeso, opcionalmente, en donde la composición que comprende el quelante comprende el complejo del quelante.

35

5. El método de la reivindicación 4, en donde la composición que comprende el quelante comprende una mezcla del quelante y una sal de manganeso.

40 6. El método de la reivindicación 5, en donde la sal es una sal opcionalmente hidratada seleccionada del grupo que consiste en MnCl<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>2</sub>, Mn(acetilacetato)<sub>3</sub>, Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>3</sub> y Mn(R<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>, en donde cada R<sub>4</sub> es un alquilo C<sub>1-C24</sub>.

40

7. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se puede obtener mediante un método como se define en las reivindicaciones 5 o 6.

45

8. Un composición resultante del curado de una formulación como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7.

50 9. Un método que comprende aplicar a un sustrato una formulación como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 7.

50

10. Un kit que comprende una formulación que comprende una resina curable de base alquídica curable por oxidación y un quelante como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, formulación que comprende menos del 0,001 % en peso de iones de cada uno de manganeso, hierro, cobalto, vanadio y cobre, y, por separado, una composición que comprende iones de manganeso.

55