

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 220**

51 Int. Cl.:
C09D 167/08 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)
C08G 63/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04728173 .8**
96 Fecha de presentación: **19.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1622986**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.02.2006**

54 Título: **EMULSIONES DE RESINAS ALQUÍDICAS PARA PINTURAS DE RECUBRIMIENTO.**

30 Prioridad:
21.04.2003 EP 03009114

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
**CYTEC SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH
BUNDESSTRASSE 175
8402 WERNDORF, AT**

72 Inventor/es:
**URBANO, Edmund;
GOBEC, Michael y
FERK, Oliver**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 368 220 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

Emulsiones de resinas alquídicas para pinturas de recubrimiento

5 La invención se refiere a emulsiones de resinas alquídicas para pinturas de recubrimiento, en particular con un contenido en sólidos incrementado, así como a un procedimiento para su preparación en una forma eventualmente también exenta de disolventes y/o de agentes de neutralización.

10 En los últimos años se han desarrollado, esencialmente por motivos ecológicos, aglutinantes diluibles en agua para pinturas y otros agentes de revestimiento. Las dispersiones acuosas de resinas alquídicas, en lo que sigue designadas sin excepción "emulsiones de resinas alquídicas", utilizadas para pinturas más valiosos tales como pinturas de recubrimiento sobre madera y metal, poseen, por motivos de la preparación, la estabilización o de su ulterior tratamiento, una proporción en masa de cuerpos sólidos de como máximo 45% y porciones de disolventes orgánicos y/o de agentes de neutralización volátiles tales como aminas y amoníaco.

15 Ciertamente, estas proporciones pueden reducirse, tal como se describe en los documentos US 3.269.967 o US 3.440.193, en el caso de utilizar emulsionantes tales como etoxilatos de alquilfenol y etoxilatos de alcoholes grasos, pero mediante estas sustancias de bajo peso molecular, que se presentan de forma inalterada en una película endurecida, afectan a las propiedades de las películas formadas tales como secado, dureza, brillo, resistencia al agua y a las inclemencias metereológicas. Por lo tanto, estos aglutinantes no pueden utilizarse para pinturas de recubrimiento.

25 En las memorias de patente austriacas AT-B 325 742, 333 035 y 336 277 se describe el empleo de resinas emulsionantes modificadas con polietilenglicol para la emulsión de resinas alquídicas, con lo que se han de evitar ampliamente los inconvenientes mencionados. Para conseguir emulsiones estables, estos agentes aglutinantes requieren, sin embargo, junto a una mayor proporción de resina emulsionante, también agentes de neutralización para la estabilización, así como también disolventes auxiliares orgánicos. Con ello, las películas obtenidas con emulsiones de aglutinantes de este tipo muestran asimismo deficiencias en el secado, resistencia al agua y a las inclemencias metereológicas.

30 Estos inconvenientes no pudieron ser eliminados tampoco mediante el uso de poliuretanos insaturados en calidad de emulsionantes tal como se describen en el documento DE-A 43 06 946.

35 El uso de alcoxipolietilenglicol (polietilenglicolmonoalquiléter) para la emulsión conduce, según las enseñanzas del documento US-A 3.457.206, asimismo sólo en unión con la neutralización de grupos carboxilo libres con alcanolaminas o hidróxidos de metales alcalinos, a resinas alquídicas acuosas las cuales, sin embargo, no se adecuan para pinturas ricas en sólidos.

40 Según las enseñanzas del documento WO-A 94/18260, mediante el uso de alcoxipolietilenglicol, también sin neutralización de grupos de carácter ácido, se pueden obtener resinas solubles en agua que encuentran aplicación en calidad de agentes dispersantes o agentes protectores de la madera. Estas resinas contienen metoxipolietilenglicol ligado en forma ligeramente saponificable y, sólo poco antes de la aplicación, pueden ser diluidas con agua. En calidad de aglutinantes únicos no se adecuan para revestimientos resistentes a las inclemencias metereológicas y brillantes tal como se espera de pinturas de recubrimiento a base de resinas alquídicas.

45 En el documento EP-A 1 092 742 se describió que se obtienen emulsiones de resinas alquídicas ricas en sólidos y acuosas sin neutralización adicional ni disolventes, si la preparación de las emulsiones tiene lugar mediante el uso de resinas emulsionantes constituidas de forma particular, a base de un componente polihidroxilo de la clase de los azúcar-alcoholes, que están capacitadas para un cierre del anillo mediante deshidratación, un alcoxipolietilenglicol y de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos o sus anhídridos. Mediante la constitución especial de la resina emulsionante y el uso exclusivo de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos se alcanza una estabilidad de saponificación suficientemente elevada de la disolución acuosa y una compatibilidad con las resinas alquídicas a emulsionar, que permiten emulsionar resinas alquídicas exentas de disolvente en forma de sus masas fundidas. Las emulsiones de resinas alquídicas preparadas según este procedimiento pueden utilizarse, sin embargo, sólo de forma condicionada para pinturas de recubrimiento pigmentados, muy brillantes y poco amarilleantes, dado que la resina emulsionante utilizada afecta de forma desfavorable a la conservación del brillo y al amarilleamiento de la pintura bajo condiciones medioambientales.

60 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se obtienen emulsiones de resinas alquídicas ricas en sólidos y acuosas sin neutralización adicional y sin la adición de disolventes, si la preparación de las emulsiones tiene lugar

mediante el uso de nuevas resinas emulsionantes, constituidas de forma particular, y con determinadas condiciones del procedimiento.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a emulsiones de resinas alquídicas para pinturas de recubrimiento que contienen una resina alquídica **A** no soluble en agua y una resina alquídica **B** soluble en agua, utilizada como resina emulsionante, que es un producto de esterificación a base de una resina alquídica **Ba**, que es homogéneamente miscible con la resina alquídica **A** a emulsionar, al menos en un intervalo de relaciones en masa de **Ba** a **A** de 2 : 98 a 50 : 50, y un aducto **Bb** a base de un alcoxi C₁-C₄-polietilenglicol **Bba** y un anhídrido dicarboxílico cicloalifático **Bbb** en una relación cuantitativa en masa de **Bba** a **Bbb** de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol.

La presente invención se refiere también a un procedimiento, en el que

- en una primera etapa se mezclan proporciones en masa de 70% a 95% de un alcoxi C₁-C₄-polietilenglicol **Bba** con una masa molar ponderal media M_w de 500 g/mol a 4000 g/mol, y 5% a 30% de un anhídrido de ácido dicarboxílico cicloalifático **Bbb** en una relación cuantitativa en masa de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol, y en presencia de un catalizador y bajo apertura del anhídrido de ácido se hacen reaccionar para formar un aducto **Bb**,
- en la segunda etapa, se esterifica una proporción en masa de 40 a 75% del aducto **Bb** con una proporción en masa de 25 a 60% de la resina alquídica **Ba**, resultando la suma de las proporciones en masa mencionadas en la mezcla de reacción en 100%, bajo formación de una resina alquídica **B**,
- en la tercera etapa, la resina alquídica **B** se mezcla con agua, en donde en la mezcla está presente una proporción en masa de la resina alquídica de 30 a 60%, y la mezcla presenta una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una caída de cizalla de 100 s⁻¹, de 5 Pa.s a 50 Pa.s, y
- en la cuarta etapa, la resina alquídica **A** se combina con la mezcla de agua y la resina alquídica **B** procedente de la tercera etapa a una temperatura inferior a 100°C, y la emulsión de resina alquídica resultante se diluye, mediante la adición de agua, hasta una proporción en masa de cuerpos sólidos de 40% a 75% y una viscosidad dinámica de 200 mPa.s a 3000 mPa.s

Finalmente, la presente invención se refiere también al uso de las emulsiones de resinas alquídicas de acuerdo con la invención para la producción de pinturas o esmaltes diluibles en agua, en particular en calidad de aglutinantes para el revestimiento de sustratos seleccionados de materiales textiles, materiales minerales, metales y madera.

Por "miscible de forma homogénea" o "compatible" se entiende en este caso un sistema a base de al menos dos componentes, que es monofásico en el intervalo de composiciones considerado en conjunto. Por "soluble en agua" se entiende en este caso una sustancia que forma una mezcla líquida monofásica con agua, en la que está contenida al menos una proporción en masa de 5% de la sustancia disuelta. Sustancias a las que no afecta esta condición, se designan como "insolubles en agua".

Resinas alquídicas **A** adecuadas son resinas de poliéster modificadas con grasas naturales, aceites y/o ácidos grasos sintéticos, preparadas mediante esterificación de alcoholes polivalentes, de los que al menos uno debe ser trivalente, con ácidos carboxílicos polibásicos, así como las grasas, aceites y/o ácidos grasos mencionados.

A las resinas alquídicas **A** preferidas pertenecen resinas alquídicas de aceites de cadena corta, media o larga, con un contenido en aceite (proporción en masa de aceite en la mezcla de los productos de partida) de 25% a 75% que, eventualmente de manera conocida, pueden estar modificados, p. ej., mediante ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido terc.-butilbenzoico, ácidos de resinas tal como se presentan, por ejemplo, en colofonia, o ácidos carboxílicos ramificados tales como, p. ej., ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico y ácido versático, o resinas duras tales como resinas de colofonia o resinas fenólicas, o mediante la incorporación de grupos uretano. Naturalmente, también pueden pasar a emplearse mezclas de estas resinas, en la medida en que sean homogéneamente miscibles en el intervalo previsto de la composición.

Para resinas alquídicas que secan de forma oxidativa se prefieren ácidos grasos insaturados o aceites con un índice de yodo de al menos 100 cg/g, preferiblemente de 120 cg/g a 200 cg/g, pudiendo presentarse dobles enlaces aislados y conjugados. Se obtienen, por ejemplo, de fuentes vegetales tales como aceite de soja, aceite de pescado, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de cártamo y aceite de semillas de algodón, o proceden de la destilación de taloil. Ácidos grasos con dobles enlaces conjugados se obtienen mediante isomerización catalítica de ácidos grasos naturales o a partir de aceite de ricino deshidratado. El aceite conjugado se obtiene preferiblemente mediante deshidratación de aceite de ricino.

El índice de yodo se define, conforme a la norma DIN 53 241-1, como el cociente de la masa m_I de yodo que se añade bajo decoloración a los dobles enlaces olefínicos de una muestra a examinar, y la masa m_B de de esta

muestra (masa del sólido en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad habitual es “g/(100 g)” o “cg/g”.

5 Junto a ello, en parte o por completo, también pueden utilizarse aceites saturados o ácidos grasos saturados con 10 a 22 átomos de carbono, en la medida en que no se perjudique un secado oxidativo de la resina obtenida.

La constitución y la preparación de estas resinas son conocidas por el experto en la materia y están descritas en la bibliografía científica. Las resinas se emplean ventajosamente de forma no diluida (en su forma al 100%).

10 Las resinas alquídicas **Ba** son preferiblemente idénticas a las resinas alquídicas **A** o contienen, asimismo de forma preferida, las mismas sustancias que los productos de partida, diferenciándose la composición solamente de forma cuantitativa, pero no cualitativa (es decir, sólo la cantidad pero no el tipo de composición). De acuerdo con la invención, es necesario que sean homogéneamente miscibles con las resinas alquídicas **A**, al menos en el intervalo de las composiciones de proporciones en masa de 2% a 50% de la resina **Ba** en la mezcla con la resina alquídica **A**.
15 Preferiblemente, la resina alquídica **Ba** presenta un índice de hidroxilo de al menos 30 mg/g.

El índice de hidroxilo se define conforme a la norma DIN EN ISO 4629 como el cociente de aquella masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que presenta el mismo número de grupos hidroxilo que una muestra a examinar, y la masa m_B de esta muestra (masa del sólido en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad habitual es “mg/g”.
20

El alcoxi C₁-C₄-polietilenglicol **Bba** es un polietilenglicol unilateralmente eterificado con una masa molar media ponderal de aprox. 500 g/mol hasta aprox. 4000 g/mol, preferiblemente de 750 g/mol a 3800 g/mol y, en particular, de 900 g/mol a 2500 g/mol. El alcohol de eterificación se elige de los alcoholes alifáticos lineales y ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, es decir metanol, etanol, n- e iso-propanol y n-, sec-, iso- y terc.- butanol. Se prefieren los polietilenglicoles eterificados una sola vez con metanol.
25

Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos **Bbb** son, en particular, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico y sus derivados alquídicos tales como, p. ej., anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico. Sorprendentemente, no se han acreditado anhídrido del ácido succínico ni anhídrido del ácido maleico, éstos proporcionan, al igual que el anhídrido del ácido ftálico, una tasa de saponificación mayor y una peor estabilidad de las emulsiones de resina alquídica.
30

Los componentes **Bba** y **Bbb** se emplean en una relación cuantitativa en masa de **Bba** a **Bbb** de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol, se prefiere la relación 0,97 : 1,03 a 1,03 : 0,97 y, en particular, de 0,99 : 1,01 a 1,01 : 0,99.
35

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, se mezclan en la primera etapa proporciones en masa de 70% a 95%, preferiblemente de 75% a 94% y, en particular, de 80% a 93% del alcoxipolietilenglicol **Bba** con 5% a 30%, preferiblemente 6% a 25% y, en particular, 7% a 20% del anhídrido de ácido dicarboxílico **Bbb** en una relación cuantitativa en masa de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol, y se hacen reaccionar, en presencia de un catalizador y bajo apertura del anhídrido de ácido, para formar un aducto **Bb**. En función de la masa molar de los componentes **Bba** y **Bbb**, se ajusta una relación cuantitativa en masa que asciende preferiblemente a 0,97 : 1,03 hasta 1,03 : 0,97 y, en particular, a 0,99 : 1,01 hasta 1,01 : 0,99. En este caso, primeramente se prepara una mezcla de los componentes mencionados y ésta se calienta entonces, preferiblemente bajo la adición de un catalizador, en particular una amina terciaria, hasta una temperatura de 100°C hasta 180°C, preferiblemente de 120°C a 170°C y, en particular, de 130°C a 160°C. La reacción se lleva a cabo hasta que muestras tomadas a intervalos regulares no muestren ya modificación alguna del índice de acidez de la mezcla de reacción.
40
45

El índice de acidez se define, conforme a la norma DIN EN ISO 3682, como el cociente de la masa m_{KOH} en hidróxido de potasio que es necesaria con el fin de neutralizar una muestra a examinar, y la masa m_B de esta muestra (masa del sólido en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); su unidad habitual es “mg/g”.
50

En la segunda etapa, se esterifica una proporción en masa de 40% a 75%, preferiblemente de 42% a 70%, en particular de 45% a 65% del aducto **Bb** con una proporción en masa de 25% a 60%, preferiblemente de 30% a 58%, en particular de 35% a 55% de la resina alquídica **Ba**, resultando la suma de las proporciones en masa mencionadas en la mezcla de reacción en 100%, bajo formación de una resina alquídica **B**. Esta reacción se lleva a cabo, preferiblemente, a continuación de la formación del aducto **Bb** en el mismo recipiente de reacción. La esterificación tiene lugar preferiblemente a una temperatura de aprox. 180°C hasta aprox. 260°C, preferiblemente de aprox. 200 a aprox. 240°C y, de preferencia, en presencia de agentes de arrastre tales como xileno bajo destilación azeotrópica y retorno del agente de arrastre. La esterificación se prolonga hasta que una muestra entonces tomada presente un índice de acidez de como máximo 3 mg/g.
55
60

Después de enfriar la mezcla de reacción, en la tercera etapa, la resina alquídica **B** obtenida se mezcla con agua, presentándose en la mezcla una proporción en masa de la resina alquídica de 30% a 60%, y presentando la mezcla una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una caída de cizalla de 100 s⁻¹, de 5 Pa.s a 50 Pa.s.

5 En la segunda etapa, la resina alquídica **B** puede modificarse durante la esterificación eventualmente con ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido terc-butilbenzoico, ácidos de resinas tales como se presentan en colofonia, o ácidos carboxílicos ramificados tales como, p. ej., ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico o ácido versático.

10 En la cuarta etapa, la resina alquídica **A** se incorpora con agitación en la mezcla de agua y la resina alquídica **B** procedente de la tercera etapa a una temperatura inferior a 100°C, y la emulsión de la resina alquídica resultante se diluye mediante la adición de agua hasta una proporción en masa de cuerpos sólidos de 40% a 75% y una viscosidad dinámica de 200 mPa.s hasta 3000 mPa.s.

15 Los componentes **A** y **B** se mezclan en una relación de 70% a 95%, preferiblemente de 75% a 93% y, en particular, de 80% a 91% del componente **A** y 5% a 30%, preferiblemente de 7 a 25% y, en particular, de 9% a 20% del componente **B**, en cada caso referido a la masa del sólido, a una temperatura de hasta aprox. 100°C. Después de una homogeneización a fondo, la emulsión, así obtenida, puede diluirse al contenido deseado de sólidos, mostrando una caída uniforme de la viscosidad en el caso de la adición de una cantidad adicional de agua.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención, como componente **A** pueden añadirse también resinas sólidas fundidas con una temperatura de hasta 120°C a la disolución acuosa y fría de la resina emulsionante **B**, de modo que se alcanza una temperatura de mezcla de como máximo 100°C. También es posible la adición de la disolución acuosa de la resina emulsionante a la resina sólida **A** fundida, en la medida en que con ello no se rebase una temperatura de mezcla de 100°C.

30 Durante la mezcladura de los componentes **A** y de la disolución acuosa de **B** se forma inmediatamente una emulsión de aceite en agua, con lo que, ya después de una breve homogeneización, la emulsión obtenida se puede diluir al contenido deseado en sólidos. Por consiguiente, tampoco se manifiestan los máximos de viscosidad o estados de gel observados en procedimientos habituales - en los que se mezclan un emulsionante o resina emulsionante con la resina a emulsionar antes de la adición de agua - los cuales impiden una homogeneización o, al menos, la pueden dificultar. Tampoco las resinas emulsionantes conocidas y los emulsionantes constituidos de manera sencilla tales como etoxilatos de alcoholes grasos y ésteres de sorbitán etoxilados tienden, en la preparación de la disolución de emulsionante acuosa requerida, ya a una baja proporción de sólidos, a la formación de gel, con lo que no se consigue una mezcladura de la disolución de emulsionante con la resina alquídica **A** insoluble en agua y su emulsión como en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Con ayuda de las resinas alquídicas **B** solubles en agua de acuerdo con la invención y del procedimiento descrito, resinas alquídicas **A** diferentes, insolubles en agua y que sirven como aglutinantes para materiales de revestimiento, pueden transformarse en emulsiones acuosas estables y adecuadas para la elaboración y aplicación ulterior.

45 De acuerdo con la invención, se prefiere, además, reducir a como máximo 5 mg/g, preferiblemente hasta 3 mg/g el índice de acidez de las resinas alquídicas **A** y/o **Ba** antes del tratamiento ulterior mediante reacción con un monoepóxido tal como éster glicídico del ácido versático.

50 La resina alquídica soluble en agua utilizada como componente **B** sirve como resina emulsionante en forma de su disolución acuosa, con una proporción en masa de cuerpos sólidos de 30% a 60% y una viscosidad dinámica de 5 a 50 Pa.s. El valor del pH de esta disolución de esta resina alquídica asciende a 3 hasta 5, pero en el caso de los productos de acuerdo con la invención tiene sólo una escasa influencia sobre la estabilidad de la emulsión alcanzada. Estas disoluciones de la resina alquídica **B** se distinguen por una viscosidad constante y por sólo un escaso aumento del índice de acidez durante un almacenamiento de cuatro semanas a 40°C.

55 En el caso de la esterificación del aducto **Bb** procedente del alcoxipoliétilenglicol **Bba** y del anhídrido de ácido dicarboxílico cicloalifático **Bbb** con una resina alquídica **Ba** del mismo tipo que la resina alquídica **A** a emulsionar o bien compatible con ella preferiblemente en cualquier relación, con un índice de hidroxilo preferiblemente de al menos 30 mg/g, se forma una resina emulsionante, con ayuda de la cual se pueden conseguir, sorprendentemente, emulsiones de resinas alquídicas para pinturas de recubrimiento muy brillantes y pigmentadas.

60 Las emulsiones preparadas de acuerdo con la invención pueden emplearse, en función del tipo de la resina alquídica emulsionada, como aglutinantes para pinturas que también pueden estar pigmentadas con pigmentos (in)orgánicos y materiales de carga, así como para agentes de revestimiento de materiales textiles o materiales minerales, y

similares. En el sector de las pinturas, se pueden formular, sobre la base de las emulsiones de acuerdo con la invención, pinturas transparentes, esmaltes, imprimaciones y pinturas de recubrimiento.

5 Para el revestimiento de piezas de trabajo de hierro o acero, las emulsiones se emplean preferiblemente con un valor del pH superior a 7, con el fin de evitar la formación de óxido fino que se manifiesta en el caso de utilizar sistemas de pintura acuosos de carácter ácido. El ajuste del valor del pH con hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos puede tener lugar en cualquier fase del procedimiento, no teniendo influencia alguna sobre la estabilidad de la emulsión.

10 Los siguientes Ejemplos explican la invención.

15 En los siguientes Ejemplos, todos los datos con la unidad “%” significan, al igual que en el texto que antecede, porciones en masa (cociente de la masa de la sustancia respectiva y de la masa de la mezcla), en la medida en que no se indique otra cosa. Datos de concentración en “%” son proporciones en masa de la sustancia disuelta en la disolución (masa de la sustancia disuelta, dividida por la masa de la disolución). Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo conforme a la norma DIN ISO 3219 a 23°C y a una tasa de cizalla de 25 s⁻¹. La determinación de la proporción en masa de cuerpos sólidos tuvo lugar según la norma DIN 55671 a una temperatura de 120°C y un tiempo de permanencia en la estufa de aire circulante de 5 minutos.

20 Ejemplos

En los Ejemplos se emplearon los siguientes productos:

Componente A

25 En calidad de componente A se emplearon resinas alquídicas usuales en el comercio en forma exenta de disolvente. En la Tabla 1 se recopilan su descripción y datos característicos.

30 Tabla 1: Composiciones de las resinas alquídicas (proporciones en masa en la mezcla de reacción, referida a la masa de la resina en cg/g)

Resinas alquídicas A y Ba	A1	A2	A3
Ácido graso de aceite de girasol	40		
Ácido graso de taloil		47	
Aceite de soja			62
Ácido benzoico	18		
Ácido p-terc-butilbenzoico		12	
Anhídrido ftálico	25	24	24,5
Pentaeritrita	25	24	16
Rendimiento	en g	100	100
Índice de acidez	en mg/g	< 5	< 5
Índice de OH	en mg/g	70	80

Componente B

35 En calidad de resinas alquídicas Ba para el componente B se emplearon las mismas resinas alquídicas que para A en forma exenta de disolvente. En la Tabla 1 se recopilan su descripción y datos característicos.

Ejemplo 1: Aductos Bb

40 En un reactor de resina sintética habitual se calentaron hasta 150°C las masas indicadas en la Tabla 2 de metoxipolietilenglicoles (el dato del tipo es la masa molar media ponderal del monoéter en g/mol) y anhídrido del ácido tetrahidroftálico bajo adición de una proporción en masa de 0,1% de trietilamina en calidad de catalizador. Esta temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un índice de acidez constante conforme a la Tabla 2.

Tabla 2: Proporción en masa de los reaccionantes en cg/g

Aducto Bb	Bb1	Bb2
Metoxipolietilenglicol 2000	92,9	
Metoxipolietilenglicol 1000		86,8
Anhídrido del ácido tetrahidroftálico	7,1	13,2
Índice de acidez	en mg/g 26,5	49,0

Ejemplo 2 Resinas emulsionantes **B**

5 En el mismo reactor de resina sintética se calentaron hasta 220°C las resinas alquídicas mencionadas en la Tabla 3 con los aductos Bb1 y Bb2 del Ejemplo 1, y se añadió 10% de la masa de la mezcla de reacción en xileno. Después de una destilación azeótropa a 230°C, con xileno como agente circulante y subsiguiente destilación a presión reducida para eliminar el agente circulante, se obtuvieron productos exentos de disolvente con un índice de acidez menor que 3 mg/g y una viscosidad dinámica (con agua diluido hasta 50%, norma DIN EN ISO 3219, medido a 23°C) de 5 a 25 Pa.s tal como se indica en la Tabla 3. Después de almacenamiento a 40°C durante 2 semanas, la viscosidad de las disoluciones quedó prácticamente invariable.

15 Tabla 3 Preparación de las resinas emulsionantes (masas empleadas en g, denominación de los reaccionantes empleados)

Resina emulsionante	B1	B2	B3	B4
Resina alquídica	40,9 (A1)	40,9 (A2)	40,9 (A3)	40,2 (A3)
Aducto	64,4 (Bb1)	64,4 (Bb1)	64,4 (Bb1)	55,8 (Bb2)
Rendimiento	en g 100	100	100	100
Índice de acidez	en mg/g 1,5	2,3	1,8	1,0
Viscosidad din.	en mPa.s 9500	15000	25000	5000

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo: resina emulsionante sobre la base de anhídrido del ácido ftálico)

20 56 kg de ácido graso de taloil, 41 kg de pentaeritrita, 64 kg de anhídrido del ácido ftálico y 0,2 kg de dilaurato de dibutilestaño en calidad de catalizador se calentaron hasta 180°C y se añadieron 330 kg de metoxipolietilenglicol con una masa molar media ponderal de 2000 g/mol y se continuó calentando hasta 230°C. Tras una destilación azeótropa a 230°C con xileno como agente circulante y subsiguiente destilación a presión reducida para eliminar el agente circulante, se obtuvieron 500 kg de un producto exento de disolvente con un índice de acidez de 3 mg/g y una viscosidad dinámica (diluida con agua hasta 50%, 23°C) de 3600 mPa.s. Después de almacenamiento a 40°C durante 2 semanas, la viscosidad de la disolución había caído hasta 800 mPa.s, y el índice de acidez había aumentado hasta 6,6 mg/g. La disolución reciente era ciertamente adecuada como componente de resina emulsionante para las resinas alquídicas A1, A2 y A3, pero se alcanzó una estabilidad al almacenamiento considerablemente menor de las emulsiones de resinas alquídicas preparadas a partir de ella. Así, ya en el caso de un almacenamiento de 1 semana a la temperatura ambiente se observó un aumento del índice de acidez y una deposición de la emulsión.

Ejemplo 4

35 La preparación de acuerdo con la invención de las emulsiones tuvo lugar en las relaciones cuantitativas indicadas en la Tabla 4. En un reactor de resina sintética habitual con mecanismo agitador de ancla se dispuso el componente **B** del Ejemplo 2, y el componente **A** precalentado hasta 80°C, se añadió en el espacio de 2 horas con agitación.

40 Después de homogeneización adicional durante una hora, mediante la adición lenta de agua se diluyó hasta el contenido deseado en sólidos y se enfrió hasta 30°C.

Tabla 4 Preparación de las emulsiones de resinas alquídicas (masas empleadas en g, denominación de las resinas utilizadas)

Emulsión de resinas alquídicas	4-1	4-2	4-3	4-4
Resina alquídica A	89 (A1)	89 (A2)	88 (A3)	88(A3)
Resina emulsionante B	11 B1	11 B2	12 B3	12 B4
Agua desionizada	66,7	66,7	66,7	66,7
Viscosidad dinámica en mPa.s	800	1100	180	80
Proporción en masa de cuerpos sólidos en %	60	60	60	60
Aplicación	pintura de recubrimiento	pintura de recubrimiento	pintura de obras	pintura de obras

5 Un ajuste, si es preciso, del valor del pH hasta aprox. 7 tuvo lugar mediante la adición de pequeñas cantidades de una disolución de hidróxido de litio al 5%.

La Tabla 4 contiene también datos sobre la aplicación de las emulsiones. Estos son habituales para el experto en la materia y se orientan en función de los consejos del fabricante de la resina.

10 Así, los sistemas secantes oxidativos se mezclaron con secantes de combinación de cobalto y zirconio (contenido en metal de 6% de Co y 9% de Zr), y el secado y la naturaleza de la película se valoraron comparativamente entre sí.

15 Todas las emulsiones proporcionaban películas que correspondían a un sistema con contenido en disolvente en propiedades de secado y naturaleza de la película. La estabilidad de las emulsiones se determinó mediante almacenamiento a 40°C y 50°C, así como 3 ciclos de congelación - descongelación. Todas las emulsiones de acuerdo con la invención seguían estando en orden después de 240 horas (50°C) o después de 600 horas (40°C). Después de 3 ciclos de congelación - descongelación no se manifestaron variaciones significativas de las emulsiones.

20 **Ejemplo 5 Preparación de pinturas diluibles en agua**

A partir de las emulsiones de resinas alquídicas de los Ejemplos 4-1 a 4-4 se prepararon de la siguiente manera pinturas blancas utilizando pastas de pigmentos adecuadas en la siguiente formulación (datos para 100 g de pintura):

- 25 53,0 g de emulsión de resina alquídica (Ejemplos 4-1 a 4-4, al 60%)
- 0,50 g de combinación de secantes (6% de Co, 9% de zirconio, disueltos en trementina mineral)
- 0,20 g de aditivo de igualación / anti-cráteres (polímero acrílico)
- 0,20 g de desespumante (base de aceite mineral)
- 30 0,80 g de aditivo de reología (espesante de poliuretano)
- 36,4 g de pasta de pigmentos (véase más abajo)
- 8,90 g de agua desionizada

35 Se dispuso el aglutinante, a continuación se incorporaron con agitación, lentamente y en porciones, la pasta de pigmentos y los aditivos y, finalmente, se ajustó con agua hasta la viscosidad deseada

Pasta de pigmentos (composición de 100 g de la pasta de pigmentos):

- 17,4 g de agua desionizada
- 3,6 g de agente dispersante (polímero no iónico)
- 40 1,7 g de polipropilenglicol
- 0,8 g de agente de igualación y de humectación (polímero acrílico)
- 1,9 g de desespumante (emulsión de cera)
- 69,3 g de dióxido de titanio (tipo rutilo, 94% de TiO₂, densidad 4,0 g/cm³)
- 45 5,3 g de aditivo de reología (espesante de poliuretano)

Los componentes se incorporaron con agitación en la secuencia indicada y, a continuación, se dispersaron durante aproximadamente treinta minutos en un molino de perlas.

50 Las pinturas presentaban una proporción en masa de cuerpos sólidos de aprox. 57%, y tenían una viscosidad conforme a la norma ASTM D 4287-88 con una tasa de cizalla de 10.000 s⁻¹ a 23°C de aprox. 200 mPa.s, la

viscosidad conforme a la norma ASTM D 562 a 23°C en "unidades Krebs" ascendió a aprox. 88 KU. La relación de las masas de pigmento y aglutinante ascendió a aprox. 0,8 : 1, el valor del pH conforme a la norma DIN 53785 a 23°C, dilución acuosa al 10% ascendió a aprox. 7,0. El tiempo libre de pegajosidad, medido en un revestimiento con una ranura de despegue de 152 µm, a la temperatura ambiente (20°C) era de aprox. 3 horas.

- 5 Las pinturas se aplicaron sobre chapas pre-imprimadas y, después de secado al aire durante aprox. 24 h a la temperatura ambiente, se valoraron, entre otros, en cuanto al brillo y a un velo de brillo. Las pinturas formuladas con las emulsiones de resinas alquídicas preparadas de acuerdo con la invención muestran un brillo muy bueno, con un ángulo de medición de 20° se alcanzaron valores de brillo mayores que 90%. Después de 1 mes de almacenamiento de las chapas revestidas a la temperatura ambiente se encontró un descenso medio del brillo menor que 5%. En el caso de almacenamiento en la oscuridad de chapas revestidas en comparación con resinas alquídicas correspondientes, disueltas en disolventes, no se manifestó durante un tiempo de almacenamiento de 3 meses ningún amarilleamiento oscuro más intenso, mientras que pinturas sobre la base de resinas alquídicas de carácter ácido neutralizadas con amina presentaban un amarilleamiento oscuro significativamente más intenso.
- 10
- 15 Junto a las pinturas blancas, también se prepararon pinturas de color y pinturas transparentes según una formulación similar a la receta indicada o en combinación con dispersiones de resinas acrílicas. Estas se distinguían por una buena igualación y una elevada capacidad de relleno de la pintura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Emulsiones de resinas alquídicas para pinturas de recubrimiento que contienen una resina alquídica **A** no soluble en agua y una resina alquídica **B** soluble en agua, utilizada como resina emulsionante, que es un producto de esterificación a base de una resina alquídica **Ba** que es homogéneamente miscible con la resina alquídica **A** a emulsionar, al menos en un intervalo de relación en masa **Ba** a **A** de 2 : 98 a 50 : 50, y un aducto **Bb** a base de un alcoxi C₁-C₄-polietilenglicol **Bba** y un anhídrido dicarboxílico cicloalifático **Bbb** en una relación cuantitativa en masa de **Bba** a **Bbb** de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol.
- 2.- Emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1, caracterizadas porque en su proporción en sólidos contienen una proporción en masa de 70% a 95% de la resina alquídica **A** no soluble en agua y 5% a 30% de la resina alquídica **B** soluble en agua, utilizada como resina emulsionante.
- 3.- Emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina alquídica **B** es un producto de esterificación a base de proporciones en masa de 25% a 60% de la resina alquídica **Ba** y 40% a 75% del aducto **Bb**.
- 4.- Emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina alquídica **A** presenta un contenido en aceite de 25% a 75% y un índice de acidez de hasta 20 mg/g.
- 5.- Emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el índice de acidez de la resina alquídica **B** asciende como máximo a 3 mg/g.
- 6.- Procedimiento para la preparación de emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1, caracterizado porque
- en una primera etapa se mezclan proporciones en masa de 70% a 95% de un alcoxi C₁-C₄-polietilenglicol **Bba** con una masa molar ponderal media M_w de 500 g/mol a 4000 g/mol, y 5% a 30% de un anhídrido de ácido dicarboxílico cicloalifático **Bbb** en una relación cuantitativa en masa de 0,95 : 1,05 mol/mol hasta 1,05 : 0,95 mol/mol, y en presencia de un catalizador y bajo apertura del anhídrido de ácido se hacen reaccionar para formar un aducto **Bb**,
 - en la segunda etapa, se esterifica una proporción en masa de 40 a 75% del aducto **Bb** con una proporción en masa de 25 a 60% de la resina alquídica **Ba**, resultando la suma de las proporciones en masa mencionadas en la mezcla de reacción en 100%, bajo formación de una resina alquídica **B**,
 - en la tercera etapa, la resina alquídica **B** se mezcla con agua, en donde en la mezcla está presente una proporción en masa de la resina alquídica de 30 a 60%, y la mezcla presenta una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una caída de cizalla de 100 s⁻¹, de 5 Pa.s a 50 Pa.s, y
 - en la cuarta etapa, la resina alquídica **A** se combina con la mezcla de agua y la resina alquídica **B** procedente de la tercera etapa a una temperatura inferior a 100°C, y la emulsión de resina alquídica resultante se diluye, mediante la adición de agua, hasta una proporción en masa de cuerpos sólidos de 40% a 75% y una viscosidad dinámica de 200 mPa.s a 3000 mPa.s
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en la segunda etapa, la cantidad de los reaccionantes se elige de manera que el índice de acidez de la resina alquídica **B** ascienda como máximo a 3 mg/g.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación de la masa de la resina alquídica **A** a la masa de la resina alquídica **B** asciende a 70:30 kg/kg hasta 95:5 kg/kg.
- 9.- Uso de emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1 para la producción de pinturas o esmaltes diluibles en agua.
- 10.- Uso de emulsiones de resinas alquídicas según la reivindicación 1 como aglutinante para el revestimiento de sustratos elegidos de materiales textiles, materiales minerales, metales y madera.