

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 269**

51 Int. Cl.:  
**C08G 63/00** (2006.01)  
**C08G 63/668** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06753416 .4**  
96 Fecha de presentación: **25.04.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1874843**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **EMULSIÓN ACUOSA DE RESINA ALQUÍDICA PARA LA FIJACIÓN DE COLORANTES SOLUBLES EN AGUA.**

30 Prioridad:  
**25.04.2005 DE 102005019087**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.12.2011**

73 Titular/es:  
**ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH  
REISHOLZSTRASSE 16-18  
40721 HILDEN, DE**

72 Inventor/es:  
**KUHLMANN, Peter;  
WINTER, Reinhard y  
HOLZHÄUSER, Kurt**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 371 269 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

Emulsión acuosa de resina alquídica para la fijación de colorantes solubles en agua

- 5 El invento se refiere a una emulsión acuosa de una resina alquídica, a un procedimiento para la preparación de una resina alquídica, tal como la que puede estar contenida en la emulsión de resina, a una resina alquídica, tal como la que se puede obtener con el procedimiento, así como a una película de barniz, que se puede obtener a partir de la emulsión de resina.
- 10 Por motivos ecológicos, en el sector de los barnices y las pinturas se intenta poner a disposición unos sistemas, que se basen en agua como disolvente. De esta manera se evitan, por ejemplo, las emisiones de disolventes orgánicos al secar la pintura o respectivamente el barniz. En muchos sectores, p.ej. también en el sector de las pinturas para paredes y de las pinturas decorativas, ya se ha efectuado de un modo prácticamente total el reajuste de sistemas constituidos sobre la base de disolventes orgánicos en unos sistemas constituidos sobre la base de agua.
- 15 El documento de patente japonesa JP 62-132975 divulga una composición de revestimiento, que contiene (A) un polímero especial, dispersado en agua, que se prepara mediante una polimerización en emulsión, y (B) una resina acuosa de uretano.
- 20 El documento JP 61-053337 describe un material de silicona y uretano elástico y espumado, que se obtiene a partir de 100 partes en peso de un prepolímero de uretano especial y de 100 a 500 partes en peso de una emulsión de resina de silicona constituida sobre la base de agua.
- 25 El documento de patente de los EE.UU. US 4.555.564 se refiere a un procedimiento para la preparación de emulsiones de resinas alquídicas, en el que un material precondensado se condensa ulteriormente para dar un material precondensado de carácter ácido, que se esterifica, con el fin de proporcionar una resina, que a continuación se emulsiona.
- 30 En el documento de patente francesa 2 552 769 se divulgan unas emulsiones acuosas especiales de resinas alquídicas, que se secan por oxidación.
- 35 En el documento US 1.038.696 se describe un procedimiento para la preparación de una resina alquídica soluble en agua, preparándose en una primera etapa una mezcla a base de un poli(etilenglicol) o de un poli(propilenglicol), que tienen un peso molecular comprendido entre 600 y 6.000, y de un ácido graso univalente no oxidante, que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, o de un ácido aromático o alifático saturado, que contiene de 7 a 14 átomos de carbono, y que no es ningún ácido graso. A esta mezcla se le añade además un ácido dicarboxílico aromático o alifático saturado o respectivamente el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico, que comprende de 4 a 10 átomos de carbono. Esta mezcla se hace reaccionar a unas temperaturas de 210 a 290 °C (de 410 a 550 °F). Al producto de reacción obtenido en este caso se le añade un alcohol plurivalente, que no es ningún poli(etilenglicol) ni ningún poli(propilenglicol), y que contiene de 2 a 8 átomos de carbono. La mezcla se lleva a reaccionar a 210 hasta 290 °C (410 hasta 550 °F) durante tanto tiempo hasta que se obtenga un producto que tenga un índice de acidez de menos que 10. Los grupos de ácidos libres contenidos todavía en el producto de reacción se neutralizan con una base, que es volátil a unas temperaturas de menos que 190 °C (375 °F).
- 40
- 45 En el documento US 3.442.835 se describe un procedimiento para la preparación de resinas alquídicas, que están modificadas con cadenas de poli(etilenglicoles). Estas resinas son dispersables en agua. Ellas contienen como componentes de 20 a 45 % de un aceite secante, de 15 a 40 % de un alcohol plurivalente con 2 a 6 grupos hidroxilo por cada molécula, de 5 a 15 % de un poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular de 600 a 6.000, de 10 a 25 % de un ácido carboxílico monobásico, no oxidante, con 6 a 18 átomos de carbono, así como de 20 a 35 % de un ácido dicarboxílico o respectivamente de su anhídrido, que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Las resinas alquídicas se obtienen calentando el aceite secante, el poli(etilenglicol) y un tercio del alcohol plurivalente en una primera etapa del procedimiento a 180 - 290 °C (350 a 550 °F), hasta que se obtenga una mezcla con un índice de acidez de 0 a 25. La mezcla se enfría y luego se añaden el alcohol plurivalente restante así como el ácido dicarboxílico o respectivamente su anhídrido. En una segunda etapa del procedimiento, la mezcla se calienta a 180 - 290 °C (350 a 550 °F), hasta que se obtenga una mezcla con un índice de acidez de 5 a 25. El material obtenido se neutraliza y
- 50
- 55 luego se dispersa en un medio acuoso.
- 60 En el documento US 3.639.315 se describe un procedimiento, con el que se pueden modificar unas dispersiones acuosas de resinas alquídicas o poliésteres, que tienen grupos hidroxilo libres. Para esto, a la dispersión acuosa de la resina alquídica se le añaden isocianatos orgánicos, que se escogen entre el conjunto que se compone de tolueno-diisocianato, fenil-isocianato y 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato). La reacción se lleva a cabo durante un período de tiempo de 5 a 180 minutos a una temperatura comprendida entre 20 y 95 °C (65 y 200 °F) durante tanto tiempo, hasta que el isocianato orgánico haya reaccionado totalmente. La reacción se lleva a cabo en unas condiciones ligeramente básicas, es decir a un valor del pH de aproximadamente 7,0 a 7,5. En estas condiciones no se efectúa sorprendentemente ninguna descomposición del isocianato mediante el agua, sino que aparece una reacción entre los grupos hidroxilo libres de la resina alquídica y los grupos isocianato. En el caso de la reacción se
- 65

presenta por lo tanto una reticulación del polímero de la resina alquídica, de tal manera que el peso molecular de la resina sintetizada aumenta con respecto al del producto de partida.

5 En el documento de solicitud de patente alemana DE 198 22 468 A1 se describen unos sistemas de barnices acuosos de dos componentes, que abarcan un componente isocianato y una emulsión acuosa de una resina alquídica que tiene funciones hidroxilo. La resina alquídica se obtiene a partir de un componente aceite o ácido graso, de un alcohol plurivalente, de un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000, de un ácido carboxílico monobásico así como de un ácido dicarboxílico o respectivamente de su anhídrido. Para la elevación del peso molecular de partida y para el mejoramiento de la desecación física o respectivamente para la desecación inicial más rápida, la resina alquídica se puede reticular previamente con isocianatos. En el caso de la modificación con un isocianato de la resina alquídica que tiene funciones hidroxilo, no debe de reaccionar sin embargo más que un 30 % de los grupos hidroxilo disponibles. La reacción con un isocianato se efectúa usualmente en el intervalo de temperaturas de 10 ° a 70 °C, de manera preferida de 20 ° a 50 °C. Después de una neutralización con amoníaco o con aminas, las resinas alquídicas son emulsionables en agua sin la adición de disolventes. Las emulsiones resultantes tienen usualmente un contenido de materiales sólidos de 20 a 70 % y un valor del pH de 6 a 9. Para realizar la neutralización se utilizan preferiblemente alquil-aminas inferiores, tales como etil-amina, dietil-amina o trietil-amina, que son volátiles a unas temperaturas situadas por debajo de 180 °C, de manera preferida de 120 °C. Para la preparación de un barniz original, la resina alquídica se diluye con agua hasta llegar a la viscosidad deseada y eventualmente se añaden otros materiales aditivos usuales. Poco antes de la elaboración, se añade al barniz original el agente endurecedor, es decir el isocianato. La relación de mezcla del barniz original y del agente endurecedor de isocianato se orienta a la proporción de los grupos hidroxilo en el componente de poliol y al contenido de NCO en el componente de isocianato. En barnices acuosos se emplean usualmente unas cantidades manifiestamente más altas de isocianatos, puesto que p.ej. el isocianato reacciona con el agua para dar poliureas y entonces ya no está a disposición para realizar la reticulación con el componente de poliol. El componente poliol de estos barnices no comprende ningún grupo de carácter básico.

En el documento DE 101 15 933 A1 se describe una emulsión de resina de poliéster y de un barniz acuoso de dos componentes. La resina de poliéster, que tiene funciones hidroxilo y que está contenida en la emulsión, se obtiene mediante el recurso de que se hace reaccionar una composición, que contiene

- (i) por lo menos un alcohol plurivalente de bajo peso molecular con por lo menos dos grupos hidroxilo por cada molécula
  - (ii) por lo menos un poliéter-poliol,
  - (iii) por lo menos un ácido carboxílico monofuncional alifático o cicloalifático saturado o aromático, y
  - (iv) por lo menos un poli(ácido carboxílico) con por lo menos dos grupos carboxilo
- no teniendo la composición ningún ácido monocarboxílico insaturado etilénicamente.

Sobre algunos substratos, tales como los de madera, tableros de virutas o paredes, que están contaminados fuertemente con humo de tabaco, mediante barnices acuosos se extraen por disolución desde el substrato, sin embargo, ciertas sustancias coloreadas, solubles en agua. Esto conduce a una descoloración de la película de barniz. Estas descoloraciones no se pueden eliminar en la práctica ni siquiera mediante múltiples sobrepintadas. Este fenómeno se designa frecuentemente también como "traspasamiento por sangrado".

Ejemplos de colorantes, que en el caso de sistemas acuosos conducen a descoloraciones de la capa de barniz, son ciertas sustancias constituyentes de la madera, tales como taninos, fenoles y ácido abiético, o unas sustancias como las que están contenidas en el humo del tabaco, tales como nicotina o diversos compuestos fenólicos. Estos compuestos contienen grupos iónicos, que dan lugar a la solubilidad en agua de estos colorantes. La parte predominante de los colorantes tiene en este caso un carácter aniónico (ácido). Junto a estos colorantes aniónicos, hay todavía una serie de colorantes catiónicos (de carácter básico), que provocan las descoloraciones de capas de barnices. Su proporción numérica es, sin embargo, manifiestamente más pequeña, comparada con la de los colorantes aniónicos.

Los colorantes con grupos iónicos se pueden fijar con agentes aglutinantes para barnices, que contienen asimismo grupos iónicos, teniendo estos grupos una carga eléctrica de signo opuesto a la de los grupos cargados eléctricamente del colorante. Entonces se llega a una especie de enlace iónico de los colorantes con los grupos iónicos del agente aglutinante para barnices. Los componentes del barniz, a través de los cuales se ponen a disposición grupos iónicos, deben de tener no obstante un peso molecular suficientemente alto, puesto que en caso contrario no es posible una fijación de los colorantes en la película de barniz. Así, las sales de amonio de colorantes aniónicos son, en comparación con el colorante puro, por regla general más fácilmente solubles en agua. Una transformación de los colorantes perturbadores en sus sales de amonio reforzaría por lo tanto todavía más la tendencia al traspasamiento por sangrado.

Las dispersiones de acrilatos, que se utilizan frecuentemente como una pintura para pared o como un barniz para madera, no contienen usualmente ningún grupo iónico. Por este motivo, los colorantes perturbadores no pueden ser fijados con tales sistemas en la capa de barniz. Las dispersiones de acrilatos contienen además unos agentes emulsionantes, que refuerzan todavía más el efecto del traspasamiento por sangrado.

Con el fin de conseguir un efecto de barrera frente a las pinturas aniónicas, que provocan la proporción predominante de las descoloraciones perturbadoras, en las denominadas pinturas aislantes se emplean actualmente unos sistemas de resinas catiónicas con grupos de carácter básico. Las pinturas constituidas sobre la base de tales sistemas de resinas catiónicas muestran por regla general un buen efecto de barrera contra el traspasamiento por sangrado de colorantes aniónicos. Sin embargo, los colorantes catiónicos no son fijados por tales sistemas de resinas y siguen traspasando por sangrado.

Los sistemas de resinas catiónicas habituales tienen en el uso, sin embargo, diversas desventajas. Con el fin de poder fijar a los colorantes cargados aniómicamente, las resinas catiónicas deben de presentarse en una forma protonada, es decir que la emulsión de la resina catiónica tiene un pH por lo menos ligeramente ácido. En el caso de la utilización de unos sistemas de barnices, que contienen poliácridatos o sistemas de resinas alquídicas, usualmente se debe de ajustar, no obstante, un valor del pH ligeramente básico, con el fin de desprotonar a los grupos carboxilo que están contenidos en la resina, y de obtener así unas emulsiones estables en agua. Así, se pueden presentar problemas en el caso de la compatibilidad de los sistemas de resinas catiónicas con ciertos componentes de sistemas de barnices habituales, lo que puede dar lugar a restricciones en la estabilidad de las emulsiones de barnices. Si se añaden resinas catiónicas a una emulsión de una resina alquídica o de un poliácridato, los grupos catiónicos son desprotonados y la emulsión se coagula. Además, las propiedades de mojadura de tales resinas catiónicas o respectivamente de tales sistemas catiónicos son usualmente peores que en el caso de unos sistemas aniónicos o no iónicos.

En casos problemáticos, por lo tanto, siguen empleándose todavía en el momento actual unos sistemas constituidos sobre la base de disolventes orgánicos con el fin de impedir de un modo fiable el traspasamiento por sangrado y de conseguir una superficie exenta de manchas. Sin embargo, la utilización de tales sistemas ya no será posible en un período de tiempo previsible debido a prescripciones legales.

El invento se basó, por lo tanto, en la misión de poner a disposición un sistema de resina sobre una base acuosa, a partir del cual se puedan preparar unas capas, que muestren un efecto de barrera frente al traspasamiento por sangrado de unos sistemas coloreados perturbadores solubles en agua.

El problema planteado por esta misión se resuelve con una emulsión de resina que tiene las características de la reivindicación 1 de esta patente. Unos perfeccionamientos ventajosos de la emulsión de resina son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

La emulsión acuosa de resina conforme al invento contiene una resina alquídica, que es obtenible mediante una reacción de una composición, que al menos contiene:

- por lo menos un alcohol plurivalente con por lo menos dos grupos hidroxilo que tiene un peso molecular de por lo menos 60 g/mol en una proporción de 10 a 35 % en peso,

- por lo menos un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol en una proporción de 3 a 15 % en peso,

- por lo menos un ácido carboxílico en una proporción de 10 a 60 % en peso y

- por lo menos un ácido carboxílico pluribásico con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos o respectivamente su anhídrido en una proporción de 10 a 40 % en peso,

siendo modificada la emulsión de resina mediante la puesta a disposición de unos grupos nitrogenados de carácter básico, que están contenidos en una molécula, que comprende por lo menos dos grupos nitrogenados de carácter básico, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100 g/mol, o bien estando unidos los grupos nitrogenados de carácter básico a la resina alquídica a través de un enlace covalente, o estando previstos los grupos nitrogenados de carácter básico junto a un compuesto separado de la resina alquídica.

La resina alquídica contenida en la emulsión de resina conforme al invento, contiene unos segmentos de molécula, que se derivan de poliéter-poliol. La resina adquiere de esta manera una muy buena solubilidad o respectivamente dispersabilidad en agua. Junto a esto, la resina contiene todavía unos grupos de ácidos carboxílicos, que habían sido introducidos en el polímero a través de unos ácidos dicarboxílicos que no han reaccionado totalmente. Estos grupos de ácidos carboxílicos son neutralizados normalmente, por ejemplo, mediante la adición de aminas de bajo peso molecular, tales como trietil-amina. Una emulsión estable de una tal resina tiene, por lo tanto, normalmente un pH ligeramente básico, por ejemplo situado en el intervalo de 7,0 a 7,5, de tal manera que los grupos de ácidos carboxílicos son transformados en grupos carboxilo cargados negativamente, que se presentan, por ejemplo, como

sales de amonio, tales como sales de trietil-amonio.

Sorprendentemente, se ha puesto de manifiesto ahora que unas emulsiones de las resinas antes descritas son relativamente insensibles frente a modificaciones del pH, y que, por ejemplo, una emulsión de este tipo permanece estable también en el caso de unos valores ácidos del pH, en los que se puede efectuar, por ejemplo, una protonación de grupos amino. También en el caso de un valor del pH de menos que 3 se obtiene una emulsión que permanece estable durante un prolongado período de tiempo, por ejemplo durante varias horas. En el caso de unos valores del pH situados en el intervalo de 5,5 a 6,5 se obtienen unas emulsiones, que pueden permanecer estables durante varias semanas. Sorprendentemente, es posible por lo tanto, preparar unas emulsiones estables, que por una parte contengan la resina más arriba descrita, que comprende grupos de ácidos carboxílicos y, por consiguiente, grupos aniónicos, abarcando el sistema, por otra parte, también grupos de carácter básico, es decir catiónicos.

De por sí, las condiciones, que se tienen que mantener para unas emulsiones estables de resinas catiónicas, no son conciliables con las condiciones para unas emulsiones estables de resinas aniónicas y viceversa. Con el fin de obtener una emulsión estable, en el polímero tienen que presentarse unos grupos iónicos cargados eléctricamente. En unas condiciones, en las que se presentan resinas catiónicas en una forma protonada, habitualmente son protonados asimismo los grupos cargados negativamente de resinas aniónicas, por ejemplo grupos carboxilo, de tal manera que ellos se presentan en una forma neutra. Si se reúne una emulsión de una resina catiónica con una emulsión de una resina aniónica, normalmente no se obtiene, por lo tanto, ninguna emulsión estable de las dos resinas, sino que la emulsión se coagula al efectuar la reunión.

La emulsión acuosa de resina conforme al invento pone a disposición grupos tanto aniónicos como también catiónicos para la fijación de colorantes iónicos. Con la emulsión acuosa de resina conforme al invento se pueden producir, por lo tanto, unas capas de barnices, que contienen grupos tanto catiónicos como también aniónicos. Estas capas muestran un efecto de barrera sorprendentemente alto tanto frente a colorantes aniónicos como también frente a colorantes catiónicos. Sin querer estar limitado por esta teoría, los autores del invento suponen que los colorantes tanto aniónicos como también catiónicos son fijados a modo de un enlace iónico en la resina o respectivamente en la capa de barniz. Los grupos carboxilo aniónicos están unidos por enlaces covalentes a la resina, de tal manera que se reprime ampliamente una migración de los colorantes catiónicos en la capa de barniz.

Con el fin de poder fijar de una manera fiable también a los colorantes aniónicos en la capa de barniz, el complejo iónico a base de un colorante y de un grupo catiónico debe de tener una solubilidad en agua suficientemente baja. Esto se puede conseguir mediante el recurso de que la molécula, que pone a disposición los grupos nitrogenados de carácter básico en la emulsión, pone a disposición varios grupos nitrogenados de carácter básico, es decir por lo menos dos, de manera preferida más que tres, en particular más que 4 grupos nitrogenados de carácter básico, y de que tiene un peso molecular suficientemente alto de por lo menos 100 g/mol. El colorante soluble en agua y los grupos de carácter básico forman un complejo iónico, que es fijado en la matriz de la capa secada de barniz. En este caso, la fijación del colorante en la capa de barniz está tanto mejor desarrollada, cuanto más alto sea el peso molecular del compuesto, por medio del que son puestos a disposición los grupos de carácter básico. De manera preferida, se añaden por lo tanto unas moléculas, que tienen un carácter polimérico, por lo tanto un número más alto de grupos de carácter básico así como un alto peso molecular. Esto se puede conseguir, conforme al invento, por ejemplo mediante el recurso de que los grupos de carácter básico o respectivamente catiónico son puestos a disposición por la resina alquídica. Para esto, al realizar la preparación de la resina alquídica se pueden añadir unos compuestos, que comprenden grupos de carácter básico en una forma libre o protegida, de tal manera que los grupos de carácter básico son introducidos en el entramado de la molécula junto a los grupos aniónicos de carácter ácido ya al realizar la síntesis de la resina alquídica. Según una forma de realización alternativa, la resina alquídica puede ser modificada también tan sólo después de su preparación, de tal manera que se introducen grupos de carácter básico en el entramado del polímero. Para esto, la resina alquídica se puede hacer reaccionar, después de su síntesis, con un compuesto adecuado, que comprende un grupo reactivo para la reacción con la resina alquídica así como por lo menos un grupo básico, eventualmente en una forma protegida.

Con el fin de poder formar un complejo insoluble en agua con el colorante, como alternativa se puede escoger también la vía de producir a partir del colorante y de la molécula, que pone a disposición los grupos de carácter básico, un complejo cuyo peso molecular sea suficientemente alto y cuya solubilidad en agua o respectivamente cuya movilidad dentro de la resina se haya disminuido de un modo suficiente. El resto de la molécula, junto al que se ponen a disposición los grupos de carácter básico, se debería escoger por lo tanto de tal manera que él ponga a disposición un peso molecular suficientemente alto. El peso molecular de la molécula, por medio de la que se ponen a disposición los grupos de carácter básico, se escoge preferiblemente lo más alto que sea posible. La molécula por medio de la que se pone(n) a disposición el grupo de carácter básico o respectivamente los grupos de carácter básico, tiene por lo tanto un peso molecular de por lo menos 100 g/mol, de manera preferida de por lo menos 200 g/mol, de manera especialmente preferida de por lo menos 300 g/mol, en particular de por lo menos 500 g/mol. El límite superior para el peso molecular de la molécula, por medio de la que se ponen a disposición los grupos de carácter básico, es determinado en este contexto por el requisito de poner a disposición una emulsión estable, que se pueda elaborar bien. Los grupos de carácter básico pueden estar unidos por ejemplo a un polímero, que tiene un peso molecular suficientemente alto. Mediante el peso molecular relativamente alto de la molécula, que comprende el grupo de carácter básico, el complejo iónico con el colorante que debe de ser fijado, tiene una solubilidad en agua

comparativamente pequeña, de tal manera que se efectúa una fijación fiable del colorante en la capa de barniz. De esta manera se puede reprimir fiablemente el traspasamiento por sangrado de, por ejemplo, unos colorantes procedentes del humo de tabaco, que abarcan unos colorantes tanto aniónicos como también catiónicos.

5 La emulsión de resina conforme al invento contiene como disolvente en lo esencial agua. Sólo en casos excepcionales puede ser necesaria la adición de pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, con el fin de poder ajustar a un valor deseado las propiedades del barniz, tales como, por ejemplo, el corrimiento o la igualación, la mojadura o las propiedades de la película. Unos disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, unos alcoholes, tales como etanol o propanol, butil-glicol o butil-diglicol, unas cetonas, tales como acetona o etil-metil-cetona, o unos éteres, tales como tetrahidrofurano. La proporción del disolvente orgánico en la emulsión se escoge de manera preferida lo más pequeña que sea posible. La proporción es de manera preferida de menos que 10 % en peso, de manera particularmente preferida de menos que 5 % en peso, referida al peso de la emulsión de resina. De manera preferida, la emulsión de resina está exenta de disolventes orgánicos. Al realizar la aplicación de la emulsión de resina o respectivamente de una pintura producida a partir de ésta, no se tiene que aceptar por lo tanto ninguna emisión o sino aceptar unas muy pequeñas emisiones de disolventes orgánicos.

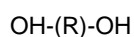
Para la preparación de la resina alquídica se emplean de por sí los componentes usuales en el caso de la preparación de poliésteres o respectivamente de resinas alquídicas.

20 Unos adecuados alcoholes plurivalentes de bajo peso molecular con por lo menos dos grupos hidroxilo, son, por ejemplo, alcoholes alifáticos saturados, que tienen por lo menos dos, de manera preferida más que dos grupos hidroxilo por cada molécula. Se pueden utilizar tanto unos compuestos monomoleculares de los alcoholes plurivalentes como también aquéllos, que tienen un muy pequeño grado de oligomerización de preferiblemente hasta 6, p.ej. unos compuestos di-, tri- o tetramoleculares. Ejemplos de tales oligómeros de bajo peso molecular son di(etilenglicol) o tri(etilenglicol). Tales compuestos de bajo peso molecular poseen usualmente un peso molecular de menos que 400, de manera preferida de menos que 200 g/mol. Los alcoholes de bajo peso molecular tienen un peso molecular de por lo menos 60 g/mol.

30 De manera especialmente preferida, se utilizan aquellos alcoholes plurivalentes, que tienen por lo menos dos, en particular más que dos, pero no más que seis grupos hidroxilo por cada molécula. Unos adecuados alcoholes plurivalentes de bajo peso molecular tienen de manera preferida de 2 a 20, de manera particularmente preferida de 2 a 8 átomos de carbono.

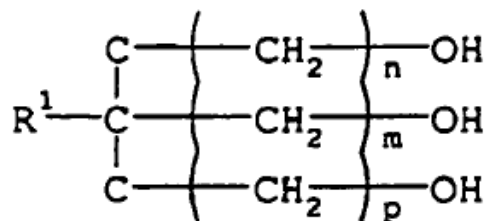
Ejemplos de adecuados alcoholes plurivalentes son:

35 - alcoholes divalentes de la fórmula general



40 siendo **R** un radical hidrocarbilo divalente, saturado o insaturado, alifático o cicloalifático, que puede contener uno o varios (de manera preferida no más que 4) átomos de oxígeno no peroxídicos y de manera preferida tiene de 2 a 20, de manera especialmente preferida de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol, di(propilenglicol), butilenglicol, di(butilenglicol) o neopentilglicol;

45 - alcoholes de valencia más alta de la fórmula general



50 realizándose que **n**, **m** y **p** son independientemente 0, 1, 2 ó 3, y **R**<sup>1</sup> es hidrógeno, un radical hidrocarbilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> saturado, alifático o cicloalifático, o es un radical OH-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, en el que **q** significa 0, 1, 2 ó 3 (con la condición de que **q** y **m** no han de ser simultáneamente 0), tales como glicerol, trimetiloletoano, trimetilolpropano o pentaeritrol;

55 - otros alcoholes de valencia más alta, tales como ciclohexanodiol, treitol, eritritol, arabitol, adonitol, xilitol, di(pentaeritritol), sorbitol, manitol y dulcitol.

Por supuesto que se pueden emplear también unas mezclas de estos alcoholes.

En una forma de realización del presente invento, para la preparación de la resina se emplean unas mezclas de por lo menos dos alcoholes plurivalentes diferentes. La mezcla se escoge de manera preferida de tal manera que la funcionalidad promedia sea de por lo menos 2,0, de manera preferida de más que 2,0, en particular de 2,1 a 4,5. La funcionalidad promedia designa al número promedio de grupos hidroxilo por cada molécula, promediado a lo largo de todos los alcoholes plurivalentes contenidos en la mezcla.

Para la preparación de la resina se emplean los alcoholes plurivalentes en una proporción de 10 a 35 % en peso, en particular de 10 a 30 % en peso, referida al peso de la resina.

Unos adecuados poliéter-poliolios son unos poliéter-poliolios de más alto peso molecular, tales como un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol) o un poli(tetrahidrofurano). Los poliéter-poliolios son, al contrario que los alcoholes plurivalentes, unas sustancias poliméricas con un grado de polimerización de típicamente más que 8, de manera preferida de 50 a 200. El peso molecular de los poliéter-poliolios utilizados es de 400 a 8.000, en particular de 1.000 a 6.000. Ciertas mezclas de poliéter-poliolios son abarcadas conforme al invento. Al contrario que los alcoholes plurivalentes oligoméricos arriba mencionados, tales como di(etilenglicol) o tri(etilenglicol), los poliéter-glicoles cumplen en particular la misión de hacer posible una buena dispersabilidad de la resina en agua. Las cadenas de poliéteres, en particular las cadenas de poli(etilenglicoles), aumentan la solubilidad en agua de la resina o, expresado de otra manera, su compatibilidad con el agua. Los autores del invento suponen que mediante la incorporación de estos poliéter-poliolios se hace posible también la tolerancia de la emulsión frente a unos valores del pH situados en la región ácida.

La proporción de los poliéter-poliolios, referida al peso de la resina, es de 3 a 15 % en peso, en particular de 3 a 8 % en peso.

Como ácidos monocarboxílicos se pueden utilizar unos compuestos alifáticos o cicloalifáticos saturados o insaturados, o aromáticos. En principio, para la preparación de la resina se pueden utilizar, por consiguiente, todos los ácidos carboxílicos usuales para la preparación de resinas alquídicas. De manera preferida, los ácidos monocarboxílicos contienen unidades insaturadas etilénicamente. Los ácidos monocarboxílicos se pueden utilizar individualmente o como una mezcla.

Unos ácidos monocarboxílicos adecuados son p.ej. los de la fórmula general



en la que  $R^2$  es un radical hidrocarbilo aromático sustituido eventualmente con grupos alquilo lineales o ramificados, que tienen de manera preferida 1 a 4 átomos de carbono, o un radical hidrocarbilo alifático o cicloalifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de manera preferida de 6 a 30 átomos de carbono, de manera más preferida de 8 a 24 átomos de carbono, en particular de 10 a 18 átomos de carbono, y  $R^1$  puede ser un átomo de hidrógeno (para el ácido libre), un radical alquilo de  $C_1-C_4$  lineal o ramificado (para un éster) o  $-(CO)R^2$  (para un anhídrido).

De manera preferida, en la resina se incorporan unos ácidos monocarboxílicos insaturados, que tienen por lo menos un enlace doble de carbono-carbono, de manera preferida por lo menos dos, de manera particularmente preferida de uno a tres enlaces dobles de carbono-carbono. Mediante la introducción de ácidos grasos insaturados se hace posible una reticulación posterior de la resina mediante una reacción con oxígeno, por ejemplo procedente del aire. Después de la aplicación de la emulsión sobre una capa de base, por ejemplo como parte componente de una pintura o en una forma pura como sustrato, la capa producida, después de una rápida desecación inicial, se endurece en el transcurso de varios días hasta algunas semanas mediante una reticulación posterior. De esta manera aumenta la dureza o respectivamente la resistencia al rozamiento de la capa aplicada de pintura, así como su estabilidad frente a la humedad.

Ejemplos típicos de adecuados ácidos monocarboxílicos son ácido isodecanoico, ácido isooctanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido p-terc.-butil-benzoico y ácidos carboxílicos de cadena larga, así como también unos ácidos grasos saturados e insaturados que se presentan en la naturaleza.

Ejemplos de ácidos carboxílicos o de ácidos grasos saturados que se presentan en la naturaleza, son ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico. Sin embargo, también son bien adecuadas unas modificaciones totalmente hidrogenadas por medios técnicos, de ácidos grasos o de aceites (oleicos) insaturados.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados que se presentan en la naturaleza, son ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido graso ricinénico, ácido ricinoleico así como ácido eleosteárico. También se pueden utilizar unas mezclas de diferentes ácidos grasos. Un ejemplo de una mezcla natural de ácidos grasos es un ácido graso de aceite de tall, que resulta como un producto de desecho en la producción de papel y que se compone predominantemente de ácido oleico y de ácido linoleico.

También se puede utilizar unas mezclas de diferentes ácidos carboxílicos, utilizándose en este caso de manera

5 preferida unas mezclas de ácidos grasos y de ácidos carboxílicos de cadena más corta o respectivamente aromáticos. Mediante la introducción adicional de unos ácidos carboxílicos que, en comparación con los ácidos grasos, tienen unos radicales que son menos exigentes estéricamente, se pueden ajustar las propiedades de la resina, tales como su capacidad de hinchamiento y, de este modo, se puede influir sobre las propiedades de la emulsión, tales como, por ejemplo, la viscosidad o la capacidad para fluir de ésta.

La cantidad de los ácidos monocarboxílicos se escoge en el intervalo de 10 a 60 % en peso, en particular de 15 a 40 % en peso, referida a la resina.

10 Los ácidos monocarboxílicos o respectivamente los alcoholes plurivalentes se pueden introducir en la resina también a través de aceites naturales, de manera preferida aceites secantes, mediante una reacción de transesterificación. En la fórmula  $R^2-COOR^1$  más arriba mostrada  $R^1$  significa en este caso un radical de glicérido, por lo tanto un glicerol, que está esterificado con otros dos ácidos grasos adicionales.

15 Como ya se ha explicado más arriba en conexión con los ácidos grasos insaturados, la utilización de aceites secantes hace posible un endurecimiento posterior de la resina mediante una reticulación cruzada por medio de oxígeno. Por lo tanto, la utilización de aceites secantes es preferida en particular cuando la emulsión de resina conforme al invento se ha de transformar ulteriormente en una pintura para paredes, en particular para recintos internos. Por el concepto de un aceite secante se entiende por lo tanto un triglicérido de ácidos grasos, que comprenden usualmente de 10 a 24 átomos de carbono, teniendo al menos una parte de los ácidos grasos por lo menos uno, de manera preferida por lo menos dos, de manera particularmente preferida de uno a tres enlaces dobles de carbono-carbono. Los aceites secantes tienen usualmente un índice de yodo de  $> 150$  (según la norma ASTM D-1059/85). Ejemplos de aceites secantes son aceite de linaza, aceite de madera, aceite de ricineno y aceites de pescado. Además se pueden utilizar también unos aceites semisecantes, que tienen un índice de yodo situado en el intervalo de 100 a 150. Ejemplos de aceites semisecantes son aceite de soja, aceite de cártamo y aceite de girasol.

30 Los aceites no secantes se distinguen por una buena estabilidad frente a la intemperie y por una escasa tendencia al amarilleamiento. Los aceites no secantes utilizados conforme al invento abarcan todos los aceites que se presentan en la naturaleza, que se utilizan usualmente en el caso de la preparación de resinas alquídicas. La expresión "aceite no secante" significa en este caso un triglicérido de ácidos grasos, que poseen usualmente de 10 a 24 átomos de carbono por cada molécula y tienen un índice de yodo  $< 110$ . Ciertas mezclas de ellos son abarcadas asimismo por el invento.

35 Unos adecuados aceites no secantes incluyen aceites vegetales, tales como aceite de hueso de albaricoque, aceite de cacahuete, aceite de miraguano, aceite de coco, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de palma y aceite de ricino. Se prefieren el aceite de cacahuete, el aceite de coco y el aceite de ricino.

40 La expresión "aceites" incluye también unos ésteres de ácidos grasos que tienen de 10 a 24 átomos de carbono, con trioles, tales como trimetiloletano o trimetilolpropano, siendo la relación molar del ácido graso al triol de 3 : 1. De acuerdo con el presente invento, los aceites se pueden emplear como tales o como unos compuestos precursores que forman ésteres, por ejemplo como una mezcla de ácidos grasos y de trioles, siendo el éster formado *in situ* a partir de los compuestos precursores. Además, se pueden emplear unas mezclas de diferentes aceites como componente aceite o ácido graso.

45 En el caso de la utilización de aceites, a la mezcla de reacción se le añade de manera preferida adicionalmente un alcohol de cadena corta, preferiblemente polifuncional, que comprende de manera preferida de uno a 6 átomos de carbono y de 1 a 5 grupos hidroxilo, de manera particularmente preferida de 2 a 4 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos hidroxilo, tal como glicerol o pentaeritritol, con el fin de desdoblar y separar parcialmente los glicéridos en una reacción de transesterificación con el alcohol de cadena corta, para apoyar de esta manera a la polimerización de la resina.

50 Además, se pueden emplear también unos ácidos carboxílicos que, junto al grupo carboxilo, contienen adicionalmente un grupo hidroxilo, tal como se da el caso p.ej. con el ácido graso de aceite de ricino, el ácido dimetilol-propiónico o de unos ácidos grasos epoxidados hidrolizados.

55 Para la preparación de la resina, los ácidos monocarboxílicos se pueden emplear por ejemplo en forma de los ácidos libres, de sus anhídridos o en forma de los ésteres con alcoholes sencillos (p.ej. monoalcoholes de  $C_1-C_4$ ) o también, tal como se ha ilustrado más arriba, en forma de un triglicérido.

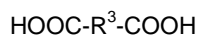
60 En el presente invento se utilizan de manera preferida unos ácidos monocarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos insaturados.

65 En una forma de realización del invento, se emplean unas mezclas de por lo menos dos diferentes ácidos monocarboxílicos para la preparación de la resina.



Unos adecuados ácidos carboxílicos pluribásicos con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos tienen de manera preferida de 4 a 15, en particular de 4 a 10 átomos de carbono por cada molécula, e incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

5 Unos adecuados ácidos pluribásicos son, por ejemplo, los de la fórmula general



10 siendo  $\text{R}^3$  es un radical divalente, que se escoge entre el conjunto que se compone de un radical alifático o cicloalifático saturado, ramificado o sin ramificar, con 2 a 13 átomos de carbono, (de manera preferida con 2 a 6 átomos de carbono), de un radical hidrocarbilo aromático que tiene en total 6 a 13 átomos de carbono (de manera preferida 6 a 10 átomos de carbono), que está sustituido eventualmente con grupos alquilo que tienen de manera preferida de 1 a 4 átomos de carbono, o de un radical alifático insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 13 átomos de carbono (de manera preferida 2 a 6 átomos de carbono).

15 Ejemplos de ellos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido azelaico y ácido o-ftálico.

20 Sin embargo, también se pueden emplear unos ácidos carboxílicos de funcionalidad más alta, es decir unos ácidos policarboxílicos con más que dos (de manera preferida, sin embargo, no más que seis) grupos carboxilo por cada molécula.

25 Ejemplos de ácidos carboxílicos de funcionalidad más alta son ácidos tricarboxílicos, tales como ácido trimelítico, ácido tricarbalílico, ácido trimésico o ácido hemimelítico, ácidos tetracarboxílicos tales como ácido piromelítico, o ácidos policarboxílicos con más que tres grupos carboxilo, tales como ácido melítico.

30 Como ácidos carboxílicos pluribásicos se pueden utilizar también unos ácidos policarboxílicos, que tienen por lo menos dos grupos carboxilo y adicionalmente uno o varios grupos OH, tales como ácido málico, ácido tartárico, ácido mesotartárico, ácido pirúvico o ácido cítrico.

Para la preparación de la resina, los ácidos carboxílicos plurivalentes se pueden emplear o bien en forma del ácido libre o como un anhídrido o un éster con alcoholes de  $\text{C}_1\text{-C}_9$  sencillos.

35 En una forma de realización preferida se utilizan unas mezclas de por lo menos dos diferentes ácidos carboxílicos pluribásicos (de manera preferida ácidos dicarboxílicos). La funcionalidad promedia es en tal caso de manera preferida de por lo menos 2,0, de manera especialmente preferida de 2,0 a 3,0.

40 La proporción de los ácidos carboxílicos pluribásicos, referida a la resina, es de 10 a 40 % en peso, de manera preferida de 15 a 35 % en peso.

45 La esterificación de los componentes de alcohol y de ácido se efectúa por regla general en el intervalo de temperaturas de 180-260 °C mediando separación de agua, que se elimina mediante destilación desde la mezcla de reacción. Tal como es usual en la química de las resinas, este agua se puede eliminar también mediante una destilación azeotrópica o de manera apoyada por un vacío.

Las relaciones estequiométricas se ajustan de un modo conocido para un experto en la especialidad, de tal manera que se obtengan unas resinas de poliésteres con unos índices de acidez de 5 - 20 y unos contenidos de hidroxilo de 1 - 8 % en peso.

50 El contenido de hidroxilo se determina, tal como es usual en el sector especializado, con el anhídrido de ácido acético. La medición del índice de acidez se lleva a cabo según la norma DIN 53402.

55 Tal como es usual en la química de las resinas alquídicas, la resina alquídica se puede preparar según el procedimiento de una etapa o de dos etapas.

60 En el caso del procedimiento de una etapa, el componente aceite o ácido graso, el ácido monocarboxílico, un ácido carboxílico plurivalente o respectivamente el anhídrido, se esterifica con los polialcoholes y con el poli(éter-alcohol) a unas temperaturas de 180 a 260 °C, durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado un índice de acidez de 3 a 80 mg de KOH/g, de manera preferida de 8 a 20 mg de KOH/g.

65 En el caso del procedimiento de dos etapas, se parte usualmente de un aceite que se presenta en la naturaleza, y éste se hace reaccionar a unas temperaturas de 180 a 260 °C con alcoholes plurivalentes, hasta que se haya alcanzado el grado de esterificación deseado. En la segunda etapa, este producto de reacción se esterifica mediando separación de agua con los ácidos mono- y policarboxílicos así como con el poli(éter-alcohol) a 200 °C hasta 260 °C, hasta que se haya alcanzado un índice de acidez de 3 a 80 mg de KOH/g, de manera preferida de 8 a 20 mg de KOH/g.

Para el caso de que el componente aceite o ácido graso sea formado *in situ* a partir de compuestos precursores, p.ej. a partir de una mezcla de un ácido graso y un triol, se prefiere un procedimiento de una etapa.

- 5 De manera preferida, el contenido de hidroxilo de la resina alquídica contenida en la emulsión conforme al invento, está situado en 1 hasta 8 % en peso, referido a la resina alquídica.

Para la elevación del peso molecular de la resina contenida en la emulsión, y para el mejoramiento de la desecación física o respectivamente para la desecación total más rápida, la resina se puede reticular previamente con isocianatos. La reacción con un isocianato se efectúa usualmente en el intervalo de temperaturas de 10 a 70 °C, de manera preferida de 20 a 50 °C. Para realizar la modificación se pueden utilizar, por ejemplo, unos poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos saturados o aromáticos, que tienen de manera preferida una funcionalidad media de por lo menos dos, en particular de 2,0 a 4,5. Esta reacción se lleva a cabo a un valor del pH desde neutro hasta débilmente básico, de manera preferida situado en el intervalo de 7,0 a 7,5. Los grupos hidroxilo todavía presentes en la resina, pueden reaccionar entonces con el grupo isocianato mediando formación de un uretano. La reacción con el diisocianato se lleva a cabo tan sólo después de que se haya preparado una emulsión de la resina en agua, es decir después de que la resina ya se haya distribuido en forma de finas gotitas. Los diisocianatos son ampliamente insolubles en agua y se disuelven de manera preferida en las gotitas de resina de la emulsión. La reacción del isocianato con la resina tiene lugar, por lo tanto, dentro de las finas gotitas, mientras que la reacción del isocianato con el agua, que aparece como una reacción secundaria, es reprimida casi totalmente. En el caso de la reticulación de la resina alquídica no se introduce ningún grupo de carácter básico en el polímero de la resina, de tal manera que no se puede conseguir un efecto aislante frente a las pinturas aniónicas así como catiónicas mediante una reticulación de la resina. Esto se puede comprobar por ejemplo mediante una espectroscopía de IR (infrarrojos). Para grupos NH se pueden detectar en el espectro de IR unas oscilaciones a 3.500 - 3.100, 1.650 - 1.510 y 850 - 700  $\text{cm}^{-1}$ . Las oscilaciones en estos intervalos, en particular a aproximadamente 1.640  $\text{cm}^{-1}$ , no se pueden detectar en el caso de una resina alquídica reticulada con diisocianatos, en la que no se había introducido ningún grupo de carácter básico adicional.

Unos adecuados isocianatos abarcan los diisocianatos usuales en el sector especializado y/o unos poliisocianatos de funcionalidad más alta. Éstos se pueden emplear individualmente o en mezcla.

Ejemplos de isocianatos adecuados son:

35 tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, 3-fenil-2-etilen-diisocianato, 1,5-naftaleno-diisocianato, cumeno-2,4-diisocianato, 4-metoxi-1,3-difenil-diisocianato, 9-cloro-1,3-fenil-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato, 4-bromo-1,3-fenil-diisocianato, 4-etoxi-1,3-fenil-diisocianato, 2,4'-diisocianato-difenil-éter, 5,6-dimetil-1,3-fenil-diisocianato, 2,4-dimetil-1,3-fenil-diisocianato, 4,4'-diisocianato-difenil-éter, 4,6-dimetil-1,3-fenil-diisocianato, 9,10-antraceno-diisocianato, 2,4,6-tolueno-triisocianato, 2,4,4'-triisocianato-difenil-éter, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, 1,10-decаметilen-diisocianato, 1,3-ciclohexilen-diisocianato, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato), xileno-diisocianato, 1-isocianato-3-metilisocianato-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diisocianato), 1,3-bis-(isocianato-1-metil-etil)-benceno (m-TMXDI), 1,4-bis(isocianato-1-metil-etil)benceno (p-TMXDI), o trimetil-hexametilen-diisocianato.

45 Para la preparación de la emulsión, la resina se puede neutralizar eventualmente. La neutralización se puede conseguir mediante la adición de una pequeña cantidad de un agente de neutralización, neutralizándose una parte de los grupos de ácidos presentes o todos los grupos de ácidos en la resina. Unos agentes de neutralización adecuados, que se pueden utilizar conforme al invento, incluyen amoníaco, hidróxido de amonio y mono- o poliaminas primarias, secundarias y terciarias, inclusive hidroxilaminas y en particular alquil-aminas inferiores, tales como etil-amina, butil-amina, dimetil-amina, dietil-amina, dimetil-etil-amina, dimetil-isopropil-amina, dietanol-amina, trietanol-amina o butanol-amina. Se prefieren unas aminas, que son volátiles a unas temperaturas situadas por debajo de 180 °C, de manera preferida por debajo de 120 °C. Unas aminas especialmente preferidas son amoníaco, trietil-amina, dimetil-amina, dimetil-isopropil-amina, dimetil-etanol-amina, etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, amino-propanol o dimetilamino-propanol. Las aminas pueden ser añadidas en una forma no diluida, obteniéndose unas resinas neutralizadas, esencialmente exentas de agua (anhidas), que se pueden diluir o dispersar en agua de una manera prácticamente ilimitada. Alternativamente, las resinas se pueden neutralizar mediante la adición de una solución o emulsión acuosa de aminas. Asimismo, para realizar la neutralización se pueden utilizar agentes de neutralización inorgánicos, tales como el hidróxido de potasio o de sodio, o carbonatos.

60 La resina se puede ajustar entonces a una viscosidad deseada en agua, obteniéndose una emulsión acuosa con 5 a 70 % en peso, de manera preferida con 25 a 55 % en peso de material sólido de la resina (no volátil).

65 La emulsión de resina conforme al invento contiene grupos nitrogenados de carácter básico, con los que es modificada la emulsión de resina. La modificación se puede llevar a cabo en este caso de tal manera que los grupos de carácter básico estén fijados al polímero de la resina o estén previstos junto a un compuesto separado de este. El compuesto, que pone a disposición los grupos de carácter básico, debe de tener en este caso un peso molecular de

por lo menos 100 g/mol, que sea lo suficientemente alto para, después de la formación de un complejo con un colorante, asegurar que el complejo no se difunda en la capa de resina o respectivamente de barniz y que no pueda migrar por consiguiente junto a la superficie de la capa de barniz. De acuerdo con una primera forma de realización del invento, por lo tanto, los grupos de carácter básico o respectivamente catiónico están previstos junto al polímero de la resina. Puesto que la resina alquídica tiene un alto peso molecular, los colorantes aniónicos o respectivamente catiónicos, que están unidos en forma de un complejo iónico, permanecen fijados de un modo seguro en la capa de barniz. En una segunda forma de realización, los grupos aniónicos o respectivamente catiónicos están previstos en un compuesto, que se presenta junto a la resina alquídica. En este caso, el peso molecular de este compuesto de carácter básico es de por lo menos 100 g/mol. De manera preferida, se escoge un compuesto polimérico, a fin de poner a disposición los compuestos de carácter básico.

A fin de poder poner a disposición unos grupos tanto catiónicos así como también aniónicos para la fijación de colorantes, el valor del pH de la emulsión se ajusta preferiblemente en un intervalo de 5,0 a 7,0, de manera más preferida de 5,5 a 6,5. En este caso se obtiene una emulsión estable.

Tal como ya se ha explicado, la modificación de la resina con grupos de carácter básico ya se puede efectuar mediante el recurso de que se añade a la emulsión de la resina alquídica otro compuesto más que comprende grupos de carácter básico. Este otro compuesto debe de formar con el colorante catiónico (de carácter ácido) un complejo insoluble en agua, que puede ser fijado en la capa de barniz o respectivamente de pintura. Para esto, se pueden añadir unos compuestos, que comprenden varios grupos de carácter básico en la molécula. Estos compuestos comprenden por lo tanto por lo menos dos grupos de carácter básico, de manera preferida por lo menos tres y de manera particularmente preferida por lo menos cuatro grupos de carácter básico. Con el fin de mantener lo más pequeña que sea posible la solubilidad en agua del complejo a base de un compuesto de carácter básico y de un colorante, el peso molecular del compuesto de carácter básico se escoge lo más alto que sea posible. El peso molecular del compuesto de carácter básico es por lo tanto de más que 100 g/mol, de manera preferida de más que 250 g/mol, de manera particularmente preferida de más que 500 g/mol. De manera preferida, el peso molecular de estos compuestos es de menos que 4.000 g/mol. Este límite superior para el peso molecular es válido preferiblemente para la forma de realización del invento, en la que los grupos de carácter básico o respectivamente catiónico no están previstos en la resina alquídica propiamente dicha sino en un compuesto separado de la resina alquídica. El límite superior para el peso molecular del polímero que contiene grupos de carácter básico, es determinado por la condición de que el polímero debe de ser emulsionable en el disolvente, esencialmente en agua. Si los grupos de carácter básico están previstos en la resina alquídica, el peso molecular corresponde al compuesto, que pone a disposición los grupos de carácter básico, y a fin de cuentas al peso molecular de la resina alquídica.

De manera preferida, como grupos de carácter básico se escogen grupos amino, pudiéndose escoger grupos amino tanto primarios como también secundarios o terciarios. Se prefieren los grupos amino primarios y secundarios. Los grupos de carácter básico tienen de manera preferida una fuerza básica tal que, a un valor del pH situado en el intervalo de 6,5 a 5,5, ellos se presenten en una forma protonada. La protonación se puede detectar por ejemplo por una espectroscopía de RMN mediante un intercambio por deuterio. Los grupos amino de carácter básico se pueden detectar, por ejemplo, mediante una espectroscopía de IR. Los grupos de carácter básico muestran una absorción en el espectro de IR situada en la región de aproximadamente  $1.640\text{ cm}^{-1}$ .

Unos adecuados compuestos de carácter básico con una funcionalidad más alta son, por ejemplo, unas diaminas, tales como etilendiamina, hexanodiamina, fenilendiamina, melamina, o unos oligómeros o respectivamente polímeros de estos compuestos, tales como dietilentriamina, trietilentetraamina, etc. Si se utilizan unos compuestos de funcionalidad más alta, que tienen un bajo peso molecular de menos que 100 g/mol, de manera preferida de menos que 400 g/mol, tales como etilendiamina, hexanodiamina o fenilendiamina, estos compuestos de bajo peso molecular son fijados en la resina alquídica, con el fin de fijar de un modo fiable al complejo a base de un colorante y de grupos de carácter básico en la capa de resina. Así, conforme al invento, no es suficiente añadir a la resina alquídica una amina de bajo peso molecular, tal como etilendiamina, o amoníaco, tal como se efectúa por ejemplo a fin de neutralizar a la resina alquídica. En este caso, los colorantes forman unas sales de amonio, que son bien solubles en agua y que por lo tanto se pueden difundir a través de la capa de barniz, para dar lugar entonces a una descoloración de la capa de barniz.

Como compuestos de carácter básico, que pueden retener a un colorante en la capa de barniz, se adecuan por ejemplo también unas poliaminas de más alto peso molecular, tales como poli(alquileniminas), tales como una poli(etilenimina) o una poli(propilenimina), así como unas poli(amidoaminas), tales como p.ej. unos productos de condensación de ácidos grasos y de poliaminas, empleándose un exceso estequiométrico de la poliamina, unos aductos de poliaminas con epóxidos de bajo peso molecular, tales como p.ej. un producto de reacción de 1 mol del diglicidil-éter de bisfenol A con 2 moles de etilendiamina. Otros adecuados compuestos amínicos de más alto peso molecular son, por ejemplo, los denominados aminoplastos, es decir unos productos de condensación de compuestos amínicos con una funcionalidad más alta y de formaldehído, tales como, por ejemplo, resinas de urea o de melamina. Estas poliaminas de más alto peso molecular tienen de manera preferida un peso molecular de más que 250 g/mol, de manera particularmente preferida de más que 500 g/mol.

Preferiblemente, los grupos de carácter básico están fijados a la resina, no obstante, a través de un enlace

covalente. Expresado de un modo ilustrativo, por lo tanto, los compuestos de carácter básico que tienen una funcionalidad más alta y que se han expuesto en el caso de la forma de realización arriba descrita, pueden ser incorporados también directamente en la resina. A este fin, al realizar la preparación de la resina se pueden hacer reaccionar concomitantemente unos correspondientes monómeros, o la resina se puede modificar posteriormente de tal manera que sean introducidos unos grupos de carácter básico. Como grupos de carácter básico, en este caso se introducen en la resina preferiblemente unos grupos amino. Los grupos amino pueden ser grupos amino tanto primarios como también secundarios o terciarios. En este contexto, se prefieren los grupos amino primarios y secundarios.

Para la introducción de grupos de carácter básico, en particular de grupos amino, al realizar la preparación de la resina se pueden incorporar unos monómeros u oligómeros adecuados, que comprenden, por ejemplo, un grupo amino o un grupo amino protegido. Un grupo amino protegido es en este contexto un grupo amino que, después de la incorporación del correspondiente monómero en la molécula de resina, puede ser puesto en libertad mediante una reacción selectiva. Un ejemplo de un tal grupo amino protegido es el grupo isocianato, que se puede descomponer por hidrólisis, de manera preferida a un valor ácido del pH, mediando separación de dióxido de carbono, para dar el grupo amino. Además, se pueden emplear unos compuestos que, junto al grupo amino o respectivamente al grupo amino protegido, comprenden por lo menos un grupo reactivo, que puede reaccionar con un grupo de la resina, por ejemplo con un grupo hidroxilo o con un grupo carboxilo. Adecuados grupos son, por ejemplo, el grupo isocianato, el grupo tioisocianato, el grupo amino o el grupo hidroxilo. Unos compuestos ejemplificativos, que se pueden introducir en la resina alquídica mediante una adecuada realización de la reacción, son unos aminoácidos, tales como alanina, ácido aspártico, cisteína, cistina, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, prolina, serina, triptófano, tirosina y valina, unas diaminas, tales como etilendiamina, hexanodiamina o fenilendiamina, unos oligómeros de estas diaminas que tienen de manera preferida de 1 a 5 unidades de repetición de la fórmula general  $H_2N-(R-NH)_x-R-NH_2$ , realizándose que **R** significa un grupo alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, en particular etileno e isopropileno, y **x** significa de 1 a 5, tales como dietilentriamina, trietilentetraamina y tetraetilenpentaamina, sulfonamidas, sulfanilamida, unas poliaminas de más alto peso molecular, tales como poli(amidoaminas), tales como p.ej. los productos de condensación de ácidos grasos y poliaminas, con un exceso estequiométrico de la amina, aductos de poliaminas con epóxidos de bajo peso molecular, tales como p.ej. un producto de reacción de 1 mol del diglicidil-éter de bisfenol A y de 2 moles de etilendiamina, así como poli(alquileniminas). Tales poliaminas de más alto peso molecular se emplean usualmente como agentes endurecedores para resinas epoxídicas. Junto a las aminas mencionadas, se pueden utilizar también otros compuestos amínicos, tales como urea, melamina, ésteres de ácidos carbamídicos, benzoguanamina, diciandiamida, biguanidina, así como también los productos de condensación con formaldehído, que se han preparado a partir de estos compuestos, los denominados aminoplastos, tales como, por ejemplo, resinas de urea y melamina.

Otra posibilidad adicional para realizar la modificación de las emulsiones de resinas con grupos de carácter básico es la reacción de estas emulsiones con unos compuestos reactivos, que tienen un grupo de carácter básico o respectivamente que después de la fijación del compuesto reactivo a la resina, pueden ser modificados de tal manera que ellos pongan a disposición un grupo de carácter básico. En el caso de esta variante del procedimiento, el grupo de carácter básico se introduce posteriormente en la resina, mediante el recurso de que la resina se hace reaccionar con un compuesto adecuado, que tiene un grupo, que puede reaccionar con un grupo situado junto a la resina, así como un grupo de carácter básico o respectivamente un grupo de carácter básico protegido.

De acuerdo con una primera forma de realización, la introducción de grupos amino en la resina alquídica se puede efectuar de tal manera que una amina plurivalente, que comprende por lo menos dos grupos amino, se hace reaccionar con la resina alquídica. Para esto, la poliamina, por ejemplo melamina, o una resina de melamina y formaldehído, puede ser añadida a la resina alquídica y la mezcla puede ser calentada. Una parte de los grupos amino puede reaccionar luego mediando separación de agua, por ejemplo con grupos carboxilo que se han puesto a disposición en la resina alquídica, mientras que otra parte de los grupos amino permanece libre y está a disposición para la formación de complejos con colorantes.

De acuerdo con otra forma adicional de realización del invento, es posible realizar una introducción posterior de los grupos amino por medio de la reacción de la resina con isocianatos, en particular con diisocianatos. El grupo amino es introducido en la resina alquídica, en el caso de esta forma de realización, en una forma protegida como un grupo isocianato y es liberado luego mediante una hidrólisis. La reacción se lleva a cabo en este caso, al contrario que la reacción para la elevación del peso molecular que se ha mencionado más arriba, en la que se forman uretanos a un valor del pH desde neutro hasta ligeramente alcalino, de tal manera que el grupo isocianato libre es hidrolizado a un valor ácido del pH, de manera preferida en el intervalo de pH 1 hasta pH 3, de manera particularmente preferida a pH 1,5 hasta pH 2,5, por medio de agua para dar la amina. En el caso de la utilización de diisocianatos, por lo tanto un grupo isocianato puede reaccionar con un grupo hidroxilo de la resina para dar un uretano, mientras que el grupo isocianato libre es hidrolizado para dar la amina. Unas posibilidades para realizar esto son, por ejemplo, la elevación de la cantidad del isocianato empleado o respectivamente de la cantidad de agua, el desplazamiento del valor del pH en el caso de la reacción de la resina alquídica con el isocianato, así como el empleo de unos catalizadores adecuados. También la adición de aminas y aminoalcoholes durante la reacción de la resina alquídica con el isocianato eleva el rendimiento de grupos amino o de urea en la molécula de resina.

Así, para realizar la introducción de grupos amino, la emulsión de la resina se puede ajustar con un ácido adecuado, por ejemplo ácido fosfórico, en primer lugar a un valor del pH más fuertemente ácido, por ejemplo, a un pH de menos que 4,0, en particular de menos que 3,0. Eventualmente, se puede añadir un catalizador adecuado, por ejemplo dilaurato de dibutil-estaño. Entonces se añade un isocianato adecuado, por ejemplo un diisocianato. La reacción se lleva a cabo a unas temperaturas situadas en el intervalo de 20 a 50 °C, de manera preferida a la temperatura ambiente. Tal como ya se ha expuesto más arriba, los isocianatos no se mezclan con el agua o se mezclan sólo de un modo insignificante, y se disuelven por lo tanto de manera preferida en las gotitas de resina de la emulsión. Uno de los grupos del diisocianato puede reaccionar entonces con uno de los grupos hidroxilo de la resina. Mediante el valor del pH relativamente ácido de la fase acuosa de la emulsión, seguidamente, por lo menos en el caso de una parte de los diisocianatos fijados, el otro grupo isocianato puede ser hidrolizado para dar el grupo amino. Presumiblemente, esta hidrólisis tiene lugar junto a la interfase entre las gotitas de resina y la fase acuosa, de tal manera que por medio del pH ácido de la fase acuosa se puede introducir una proporción apreciable de grupos amino en la resina. Después de la reacción, se neutraliza con una base adecuada a un valor del pH de aproximadamente 6, con lo que se obtiene la emulsión de resina conforme al invento, que permanece estable durante varias semanas. Para realizar la neutralización se pueden utilizar los compuestos de carácter básico ya mencionados más arriba, por ejemplo trietilamina.

Por lo general, se prevé que los grupos de carácter básico, referidos a la resina, sean escogidos en una proporción que corresponda a un contenido de nitrógeno de preferiblemente 0,2 - 15 % en peso, de manera más preferida de 0,5 - 10 % en peso, de manera particularmente preferida de 1,0 a 8,0, referido al contenido de materiales sólidos de la emulsión (es decir referido al peso de la resina alquídica y de la amina polimérica no volátil, cuando la resina alquídica y el polímero de carácter básico se presentan como componentes separados, o respectivamente a la resina alquídica no volátil, modificada con grupos de carácter básico, cuando los grupos de carácter básico están previstos junto a la resina alquídica). La determinación del nitrógeno se puede llevar a cabo de una manera usual, por ejemplo mediante una determinación del nitrógeno según Kjeldahl; mediante una espectroscopía de RMN o mediante procedimientos comparables.

La síntesis de las resinas alquídicas se lleva a cabo usualmente de tal manera que la resina alquídica obtenida tenga un índice de acidez situado en el intervalo de aproximadamente 8 a 20 mg de KOH/g de resina, de manera preferida de 10 a 15 mg de KOH/g de resina. Para la introducción posterior de grupos amino de carácter básico, la síntesis se puede llevar a cabo en primer lugar también de tal manera que se obtenga una resina alquídica con un índice de acidez más alto, de aproximadamente 20 a 30 mg de KOH/g de resina. Mediante la reacción con el compuesto, a través del cual se introduce el grupo amino de carácter básico, se disminuye el índice de acidez entonces hasta el intervalo arriba mencionado. También en el caso de un índice más bajo de acidez situado en el intervalo de 8 a 20 mg de KOH/g de resina, está a disposición, no obstante, una cantidad suficiente de grupos hidroxilo libres, de tal manera que se puede introducir en la resina una cantidad de grupos de carácter básico, que sea necesaria para la obtención de un suficiente efecto de barrera de la capa de barniz.

Los sistemas modificados de resinas se pueden reticular previamente con poliisocianatos para la elevación del peso molecular también a un valor del pH de aproximadamente 7,0 a 7,5, de la manera expuesta más arriba. En este caso, se procede de tal manera que en primer lugar se lleva a cabo una elevación del peso molecular mediante una reticulación previa y a continuación se introducen eventualmente unos grupos de carácter básico en la resina. Así, la emulsión se puede ajustar por ejemplo en primer lugar a un valor del pH de aproximadamente 7,0 a 7,5 y mediante la adición de un diisocianato se puede llevar a cabo una reticulación previa. A continuación, se disminuye el valor del pH mediante la adición de un ácido adecuado hasta un valor menor que 4,0, en particular menor que 3,0 y se añade de nuevo un diisocianato, con el fin de introducir grupos amino en la resina. Finalmente, se ajusta el valor del pH a aproximadamente 5,5 hasta 6,5, con el fin de obtener una emulsión estable durante varias semanas.

Las descritas emulsiones de resinas se pueden formular seguidamente con los materiales aditivos usuales en la industria de los barnices, tales como pigmentos, materiales de carga y sustancias coadyuvantes para dar unos barnices originales pigmentados o sin pigmentar.

En particular, la emulsión acuosa de resina conforme al invento es adecuada como una pintura de fondo para el aislamiento de capas de pintura. En este caso, a la emulsión de resina no se le han añadido, por ejemplo, pigmentos de ningún tipo. Además, la emulsión acuosa de resina conforme al invento es adecuada en particular como una pintura para paredes. La pintura para paredes tiene en este caso la composición usual, habiendo sido añadida no obstante la resina antes descrita.

De manera preferida, para el endurecimiento de la pintura no se añade ningún agente endurecedor. El endurecimiento de la pintura se efectúa mediante una reacción con oxígeno del aire, cuando la resina alquídica contiene aceites secantes o respectivamente ácidos grasos insaturados. Para la aceleración del endurecimiento, a la emulsión se le puede añadir también un agente secante, por ejemplo un ion de un metal, tal como cobalto. De manera especialmente preferida, se añaden jabones de cobalto, tales como naftenato de cobalto u octoato de cobalto.

Otro objeto adicional del invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina alquídica tal como

la que se ha descrito más arriba, en el que se hace reaccionar una composición, que contiene por lo menos los siguientes componentes:

- 5 - por lo menos un alcohol plurivalente con por lo menos dos grupos hidroxilo que tiene un peso molecular de por lo menos 60 g/mol en una proporción de 10 a 35 % en peso
- por lo menos un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol en una proporción de 3 a 15 % en peso,
- 10 - por lo menos un ácido carboxílico monobásico en una proporción de 10 a 60 % en peso y
- por lo menos un ácido carboxílico pluribásico con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos o respectivamente sus anhídridos en una proporción de 10 a 40 % en peso,
- 15 para dar una resina, estando referidas las proporciones a la resina, y siendo modificada la resina mediante la introducción de grupos nitrogenados de carácter básico.

Los componentes así como los detalles del procedimiento se ilustraron ya en conexión con la emulsión de resina conforme al invento.

20 La modificación de la resina mediante una introducción de grupos de carácter básico se puede llevar a cabo o bien mediante el recurso de que se introduce por polimerización en la resina un monómero, que puede poner a disposición grupos de carácter básico, o de que la resina se hace reaccionar, después de la polimerización, con un reactivo adecuado, con el que se introducen grupos de carácter básico en la resina. Algunos detalles acerca de las variantes del procedimiento ya se han expuesto más arriba.

25 Otros objetos adicionales del invento son una resina, que es obtenible con el procedimiento arriba descrito, así como una película de barniz, que se puede obtener a partir de la emulsión de resina arriba descrita mediante evaporación del disolvente acuoso. La película de barniz tiene un alto efecto de barrera contra un traspasamiento por sangrado de colorantes.

30 Para la producción de la película de barniz, la emulsión de resina antes descrita se aplica sobre un sustrato, tal como una pared o una plancha de madera o de yeso. Para esto, se utilizan unos procedimientos usuales, tales como una aplicación mediante una brocha o por atomización. No obstante, la emulsión puede ser aplicada por ejemplo también en un procedimiento de inmersión. En este contexto no existe ninguna restricción. A continuación, se evapora el disolvente contenido en la emulsión de resina, de manera preferida el agua. La evaporación se efectúa usualmente a la temperatura ambiente mediante ventilación de la película de barniz o respectivamente de pintura, tal como es usual, por ejemplo, en el caso de las pinturas para paredes. Para la evaporación del disolvente se pueden usar, sin embargo, también unas temperaturas más altas, no debiéndose escoger éstas, no obstante, tan altas que tenga lugar una reacción entre los grupos de carácter básico, en particular los grupos amino, y la resina alquídica. La temperatura para la evaporación del disolvente se escoge de manera preferida más baja que 90 °C, de manera más preferida más baja que 60 °C, de manera particularmente preferida más baja que 40 °C. Esto diferencia a la utilización de la emulsión de resina conforme al invento como una pintura con respecto de la de los barnices para curado en horno que, para la reticulación, son calentados a unas temperaturas situadas en la región de más que 120 °C, usualmente a 180 hasta 210 °C, de tal manera que tenga lugar una reacción química entre unos grupos del agente endurecedor, por ejemplo unos grupos amino, y la resina alquídica mediando reticulación. La película de barniz resultante ya no es compatible con agua y en la mayoría de los casos también es muy resistente frente a los disolventes orgánicos.

50 La emulsión de resina conforme al invento se utiliza como un sistema de un componente, es decir, que ella no comprende ningún agente endurecedor. Un endurecimiento de la capa de barniz o respectivamente de pintura se puede efectuar mediante una reacción con el oxígeno del aire, cuando la resina alquídica comprende ácidos grasos insaturados. Este endurecimiento de la capa de pintura o respectivamente de barniz se efectúa muy lentamente, usualmente durante varias semanas. De esta manera, la capa de pintura o respectivamente de barniz adquiere una resistencia al agua y al rozamiento que, aunque pequeña, es no obstante suficiente.

55 El invento se ilustra más detalladamente en lo sucesivo con ayuda de Ejemplos.

#### Ejemplo 1: Preparación de una emulsión de resina alquídica

60 La preparación de la emulsión de resina alquídica se efectuó de una manera análoga a la del Ejemplo 1 del documento US 3639315. 261,1 g de aceite de cártamo, 154,0 g de pentaeritritol, 186,1 g de ácido p-terc.-butilbenzoico, 88,8 g de un poli(óxido de etileno-glicol) y 0,07 g de hidróxido de litio se calentaron a reflujo y el agua resultante se separó a través de un dispositivo separador de agua. La temperatura se elevó a 240 °C y la mezcla se calentó durante tanto tiempo hasta que la resina tuviese un índice de acidez de menos que 5 mg de KOH/g de resina. La mezcla se enfrió luego y se añadieron 205,5 g de anhídrido de ácido ftálico, 73,6 g de anhídrido de ácido isoftálico y otros 90,4 g de pentaeritritol. La mezcla se calentó luego a 220 °C hasta que se hubiera alcanzado un

índice de acidez de 14,4 mg de KOH/g de resina. La resina se neutralizó mediante la adición de 2,2 g de trietil-amina y se dispersó en agua. Se obtuvo una emulsión de color blanco con un contenido de materiales sólidos de 42,5 % en peso, que tenía un pH de 7,1.

Ejemplo 2: Introducción de grupos de carácter básico en la resina alquídica

5 En el caso de este Ejemplo, la introducción de grupos amino en la resina alquídica se efectúa mediante una reacción de la resina alquídica con unos isocianatos de valencia más alta y mediante una subsiguiente hidrólisis de los grupos isocianato libres.

10 288 g de la emulsión de resina alquídica obtenida en el Ejemplo 1 se introdujeron en un matraz de vidrio 1-1 y se ajustaron con ácido fosfórico a un valor del pH de 2,5. Esta emulsión se atemperó a 30 °C y luego, mediando agitación, en el transcurso de 5 minutos, se añadieron 12 g de una mezcla técnica de 2,4-tolueno-diisocianato y de 2,6-tolueno-diisocianato (TDI). La mezcla se agitó intensamente durante 10 minutos y luego se le añadieron 1,5 g de una mezcla a base de 10 % en peso de laurato de dibutil-estaño (DBTL) en acetato de butilo. La mezcla se agitó  
15 todavía durante otras 2 horas y luego se dejó reposar durante 22 horas a la temperatura ambiente (23 °C), formándose una emulsión coloreada ligeramente de pardo. La coloración parda pone de manifiesto, que se han formado grupos amino aromáticos. Esta emulsión se ajusta a un pH de 6,0 con una solución de hidrato de amonio.

Ejemplo 3: Introducción de grupos de carácter básico en la resina alquídica

20 En el caso de este Ejemplo, la introducción de grupos amino en la resina alquídica se efectúa como en el Ejemplo 2 mediante una reacción de la resina alquídica con unos isocianatos de valencia más alta y mediante una subsiguiente hidrólisis de los grupos isocianato libres.

25 Se repitió el Ejemplo 2, utilizándose sin embargo 1-isocianato-3-metilisocianato-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diisocianato/IPDI) en lugar de TDI. La emulsión siguió teniendo un color blanco, puesto que se formó una amina alifática.

Ejemplo comparativo 1: Elevación del peso molecular mediante una reticulación previa

30 En el caso de este Ejemplo comparativo, por medio del isocianato plurivalente se efectúa solamente una reticulación de la resina alquídica, no produciéndose ningún grupo amino mediante hidrólisis de grupos isocianato.

35 288 g de la emulsión de resina alquídica obtenida en el Ejemplo 1, que tenía un pH de 7,2, se introdujeron en un matraz de vidrio 1-1 y se atemperaron a 30 °C. Mediando agitación, en el transcurso de 5 minutos, se añadieron 12 g de una mezcla técnica de 2,4-tolueno-diisocianato y de 2,6-tolueno-diisocianato (TDI). La mezcla se agitó todavía durante otras 2 horas más y luego se dejó reposar durante 22 horas a la temperatura ambiente (23 °C). La emulsión conservó su color blanco, ya que no se forma ninguna amina aromática sino un uretano, que une a varios polímeros individuales de la resina para formar un polímero más grande.

Ejemplo comparativo 2:

40 En el caso de este Ejemplo comparativo, tal como en el caso del Ejemplo comparativo 1, solamente se efectúa una reticulación de la resina alquídica, no introduciéndose ningún grupo amino en la resina.

45 Se repitió el Ejemplo comparativo 1, utilizándose, no obstante, 1-isocianato-3-metilisocianato-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diisocianato/IPDI) en lugar de TDI. Se obtuvo una emulsión de color blanco.

Ejemplo 4:

50 En el caso de este Ejemplo, de una manera análoga a la de los Ejemplos 2 y 3, se introdujeron posteriormente grupos amino en la resina alquídica reticulada previamente, haciéndose reaccionar la resina alquídica reticulada previamente, que se había obtenido en el Ejemplo comparativo 1, a un valor ácido del pH con diisocianatos, de tal manera que mediante la hidrólisis de grupos isocianato se introducen grupos amino libres en la resina.

55 La emulsión obtenida en el Ejemplo comparativo 1 se ajustó con ácido fosfórico a un pH de 2,5 y a continuación se atemperó a 30 °C. Luego, mediando agitación, en el transcurso de 5 minutos se añadieron 6 g de una mezcla técnica de 2,4-tolueno-diisocianato y de 2,6-tolueno-diisocianato (TDI). La mezcla se agitó intensamente durante 10 minutos y luego se añadieron 1,5 g de una mezcla a base de 10 % en peso de laurato de dibutil-estaño (DBTL) en acetato de butilo. La mezcla se agitó todavía durante otras 2 horas más y luego se dejó reposar durante 22 horas a  
60 la temperatura ambiente (23 °C), formándose una emulsión coloreada ligeramente de pardo. La coloración parda pone de manifiesto que se han formado grupos amino aromáticos. Esta emulsión se ajusta a un pH de 6,0 con una solución de hidrato de amonio.

Ejemplo 5:

En el caso de este Ejemplo, la introducción de grupos amino se efectúa mediante el recurso de que una resina alquídica se hace reaccionar con una resina de melamina polimérica. La resina de melamina comprende grupos amino, que pueden reaccionar proporcionalmente con la resina alquídica, de tal manera que la resina de melamina y la resina alquídica pueden ser unidas una con otra por enlaces covalentes.

564 g de aceite de cardo, 166 g de pentaeritritol, 402 g de ácido p-terc.-butil-benzoico y 192 g de un poli(etilenglicol) (con un peso molecular: de 3.000 a 3.700) se calentaron a 230 °C en un matraz, que estaba provisto de un termómetro, de un mecanismo agitador así como de un dispositivo separador de agua. Se mantuvo la temperatura durante tanto tiempo hasta que la resina resultante tuviese un índice de acidez de 30 mg de KOH/g de resina. La mezcla se enfrió a la temperatura ambiente y luego se añadieron 585 g de anhídrido de ácido ftálico así como otros 332 g de pentaeritritol. La mezcla se calentó luego a 220 °C, hasta que la resina tuviese un índice de acidez de 15 mg de KOH/g de resina. A 270 g de esta resina se les añadieron a 180 °C, en el transcurso de 5 minutos, 30 g de una resina de melamina y formaldehído obtenible comercialmente (Luwipal® 066, de BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y la mezcla se agitó todavía durante otros 15 minutos a 180 °C. La resina se emulsionó a un valor del pH de 7,5 en agua y esta emulsión se ajustó luego con ácido fosfórico a un valor del pH de 5,8.

Ejemplo 6:

En el caso de este Ejemplo, la resina alquídica y la resina de melamina se presentan una junto a otra y no están unidas mediante un enlace covalente.

A 270 g de una emulsión de resina alquídica obtenida en el Ejemplo 1 se les añadieron con agitación a 25 °C 30 g de una resina de melamina y formaldehído (Luwipal® 066, de BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y esta emulsión se ajustó luego con ácido fosfórico a un valor del pH de 6,0.

Ejemplo 7:

En el caso de este Ejemplo, los grupos amino se introdujeron en la resina alquídica haciendo reaccionar posteriormente la resina alquídica con una amina de bajo peso molecular, en el presente caso melamina. La melamina es unida por enlaces covalentes con la resina alquídica.

Se repitió el Ejemplo 5, utilizándose no obstante 30 g de melamina en lugar de una resina de melamina y formaldehído.

Ejemplo 8:

En el caso de este Ejemplo, los grupos amino se introducen posteriormente en la resina alquídica mediante el recurso de que una amina plurivalente de bajo peso molecular, en este caso trietilentetraamina, es unida por enlaces covalentes con la resina alquídica.

Se repitió el Ejemplo 1, siendo calentada la mezcla, no obstante, solamente durante tanto tiempo hasta que se hubiese alcanzado un índice de acidez de 30 mg de KOH/g de resina. La mezcla se enfrió a 160 °C y, luego, a 270 g de esta resina se les añadieron 30 g de trietilentetraamina. La mezcla se calentó luego otra vez a 200 °C y se mantuvo durante otros 30 minutos a esta temperatura. En este caso, la resina se coloreó de pardo oscuro.

Esta resina se emulsionó en agua a un pH de 7,3 y la emulsión se ajustó a continuación con ácido fosfórico a un pH de 6,1.

Ejemplo 9

50 g de tabaco para cigarrillos se introdujeron en un recipiente de vidrio y se cubrieron por vertimiento con 100 ml de agua. Esta mezcla se calentó en un autoclave durante 30 minutos a 120 °C y luego se dejó reposar hasta que la mezcla se hubiese enfriado a la temperatura del entorno. La mezcla enfriada se vertió a través de un filtro y el material filtrado de color pardo se utilizó como una solución de ensayo.

Ejemplo 10:

A partir de las emulsiones obtenidas en los Ejemplos 2 y 3 y en los Ejemplos comparativos 1 y 2 se produjo en cada caso la siguiente pintura:

Bajo un dispositivo disolventador se mezclaron homogéneamente 635 g de agua, 12,5 g de un agente antiespumante (Foamex® 805, de Tego Chemieservice GmbH, Essen, Alemania) y 10 g de un agente humectante (Disperbyk® 191; de Byk-Chemie GmbH, Wesel, Alemania), así como 5 g de un agente espesante orgánico (Optigel® EXM 629, de Süd-Chemie AG, München, Alemania). Luego se añadieron



consecutivamente mediando fuerte agitación 550 g de dióxido de titanio, 355 g de caolín y 142 g de tierra de diatomeas (kieselgur) y toda la mezcla se dispersó durante 10 minutos. Finalmente, se añadieron 707 g de la respectiva emulsión de resina alquídica así como 93 g de un agente espesante asociativo (Optiflo® H 370, de Süd-Chemie AG, München, Alemania).

Ejemplo comparativo 3:

Se repitió el Ejemplo 10, utilizándose como agente aglutinante, no obstante, una dispersión de estireno y un acrilato en lugar de la emulsión de resina alquídica.

Ejemplo 11:

Una plancha de cartón yeso de color blanco se pintó en cada caso con una franja de 10 cm de anchura del caldo de tabaco preparado en el Ejemplo 9 así como con el colorante eosina escarlata. Para realizar la desecación, la plancha se almacenó durante 2 días al aire y luego se pintó, en un ángulo de 90 ° con relación a las franjas de pintura, con unas franjas de la pintura obtenida en el Ejemplo 10 así como en el Ejemplo comparativo 3, sobrepintándose en cada caso una franja con una, dos y tres capas. Para realizar la evaluación se valoró si el colorante todavía era visible después de la desecación. Para esto, se utilizó una escala de valoración de 1 a 5, significando 1 ningún efecto y 5 un cubrimiento total. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1: Efecto de cubrición de las pinturas

Capas	Ej 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
1	4	4	2	2	1
2	5	5	3-4	3-4	2
3	5	5	5	5	3

En los casos de las pinturas obtenidas en los Ejemplos 2 y 3, que comprenden en cada caso una resina alquídica, que tiene grupos amino unidos a la resina por enlaces covalentes, ya se consigue un alto efecto de aislamiento con una sencilla aplicación de una capa de pintura. Si se repite la aplicación de una capa de pintura varias veces, se consigue un fiable efecto de aislamiento, en cuyo caso ya no pueden migrar materiales coloreados de ningún tipo desde el caldo de tabaco hasta junto a la superficie de la capa de pintura.

En el caso de los Ejemplos comparativos 1 y 2, en los que se utilizaron unas pinturas, que contienen una resina alquídica, que tiene solamente grupos de uretano (de carácter no básico), que se habían introducido en la resina alquídica al realizar la reticulación previa por medio de un diisocianato, en el caso de una aplicación de una capa de pintura en una sola vez, no se consigue ningún efecto satisfactorio de aislamiento. El efecto de aislamiento se puede aumentar repitiendo múltiples veces la aplicación de pintura. Sin embargo, es necesario repetir la aplicación de pintura por lo menos tres veces, con el fin de conseguir un efecto de aislamiento satisfactorio.

En el caso del Ejemplo comparativo 3, en el que se utilizó una pintura, que contiene una dispersión de estireno y acrilato como agente aglutinante, tampoco en el caso de una aplicación de la pintura repetida múltiples veces no se consiguió ningún efecto satisfactorio de aislamiento.

Ejemplo 12:

Tal como se ha descrito en el Ejemplo 11, se pintó una plancha de cartón yeso de color blanco con unas franjas de caldo de tabaco y de eosina escarlata. Las emulsiones obtenidas en los Ejemplos 2 a 8 así como en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se diluyeron con agua hasta llegar a un contenido de resina de 25 ± 1 % en peso, y el cartón se sobrepintó en cada caso con una franja en un ángulo de 90 ° con relación a las franjas de colorante. Después de la desecación (durante 24 horas a la temperatura ambiente), estas franjas se sobrepintaron luego con la pintura en dispersión de estireno y acrilato del Ejemplo comparativo 3. El efecto aislante se valoró a través del grado, con el que era visible el colorante después de la aplicación de la capa de pintura sobre la superficie. Para ello, se utilizó otra vez una escala de valoración de 1 a 5. Los resultados están reproducidos en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: Efecto aislante de las pinturas en dispersión conformes al invento

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8
Valoración	5	5	4	4	4	4	5

Tabla 3: Efecto aislante de unas pinturas que no son conformes al invento

Ejemplo comparativo	1	2	3
Valoración	2	2	1

En el caso de los Ejemplos conformes al invento se alcanzó en todos los casos un efecto aislante desde bueno hasta muy bueno, mientras que efecto aislante en los Ejemplos comparativos sólo se pudo conseguir un débil efecto aislante o respectivamente no se consiguió ningún efecto aislante.

## REIVINDICACIONES

1. Emulsión acuosa de resina, que contiene una resina alquídica, que es obtenible por reacción de una composición, que al menos contiene:
- 5
- por lo menos un alcohol plurivalente con por lo menos dos grupos hidroxilo que tiene un peso molecular de por lo menos 60 g/mol en una proporción de 10 a 35 % en peso,
  - por lo menos un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol en una proporción de 3 a 15 % en peso,
  - 10 - por lo menos un ácido carboxílico en una proporción de 10 a 60 % en peso y
  - por lo menos un ácido carboxílico pluribásico con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos o respectivamente sus anhídridos en una proporción de 10 a 40 % en peso,
- siendo modificada la emulsión de resina mediante la puesta a disposición de unos grupos nitrogenados de carácter básico, que están contenidos en una molécula, que comprende por lo menos dos grupos nitrogenados de carácter básico, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100 g/mol, o bien estando unidos los grupos nitrogenados de carácter básico a la resina alquídica a través de un enlace covalente, o estando previstos los grupos nitrogenados de carácter básico junto a un compuesto separado de la resina alquídica.
- 15
2. Emulsión de resina de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose que la molécula, que contiene los grupos nitrogenados de carácter básico, tiene un peso molecular de por lo menos 200 g/mol.
- 20
3. Emulsión de resina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, realizándose que la composición contiene un componente aceite o ácido graso.
- 25
4. Emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que la emulsión tiene un valor del pH de menos que 7,5, de manera preferida de menos que 7,0, de manera particularmente preferida de 5,5 a 6,5.
- 30
5. Emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que los grupos nitrogenados de carácter básico se escogen entre grupos amino primarios, secundarios y terciarios.
- 35
6. Emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que la resina tiene un índice de acidez situado en el intervalo de 5 - 30 mg de KOH/g de resina.
7. Emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que la emulsión de resina tiene un contenido de nitrógeno de 0,4 a 27 % en peso, referido al contenido de materiales sólidos.
- 40
8. Emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que la emulsión de resina tiene un contenido de materiales sólidos de 25 a 75 % en peso.
9. Procedimiento para la preparación de una resina alquídica para una emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, realizándose que una composición, que contiene por lo menos los siguientes componentes:
- 45
- por lo menos un alcohol plurivalente con por lo menos dos grupos hidroxilo y que tiene un peso molecular de por lo menos 60 g/mol en una proporción de 10 a 35 % en peso,
  - por lo menos un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol en una proporción de 3 a 15 % en peso,
  - 50 - por lo menos un ácido carboxílico monobásico en una proporción de 10 a 60 % en peso y
  - por lo menos un ácido carboxílico pluribásico con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos o respectivamente sus anhídridos en una proporción de 10 a 40 % en peso,
- se hace reaccionar para dar una resina, estando referidas las proporciones a la resina, y la resina se modifica mediante la introducción de grupos nitrogenados de carácter básico.
- 55
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, llevándose a cabo la modificación de la resina mediante el recurso de que a la composición se le añade un monómero, que comprende por lo menos un grupo nitrogenado de carácter básico, eventualmente en una forma protegida, así como por lo menos un grupo reactivo, que puede reaccionar con un grupo de un componente de la composición mediando formación de un enlace covalente.
- 60
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, escogiéndose el monómero entre el conjunto que se compone de aminoácidos, diaminas, oligómeros de diaminas con 1 a 5 unidades de repetición, sulfonamidas, sulfanilamida, así como poliaminas de más alto peso molecular.
- 65
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, realizándose que la modificación de la resina se lleva a cabo

mediante el recurso de que en primer lugar se prepara una resina haciendo reaccionar una composición, que al menos contiene:

- 5
- por lo menos un alcohol plurivalente con por lo menos dos grupos hidroxilo,
  - por lo menos un poliéter-poliol que tiene un peso molecular de 400 a 8.000 g/mol,
  - por lo menos un ácido carboxílico monobásico y
  - por lo menos un ácido carboxílico pluribásico con por lo menos dos grupos de ácidos carboxílicos o respectivamente sus anhídridos,
- 10 y la resina se hace reaccionar con un compuesto, que comprende por lo menos un grupo nitrogenado de carácter básico, eventualmente en una forma protegida, y por lo menos un grupo reactivo, que puede reaccionar con un grupo situado junto a la resina mediando formación de un enlace covalente.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, realizándose que el compuesto es un diisocianato.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, realizándose que la reacción de la resina con el diisocianato se lleva a cabo a un valor del pH de menos que 4.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 14, realizándose que la resina se reticula previamente con un diisocianato a un valor del pH de 7,0 a 7,5.
16. Resina, que es obtenible con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 15.
- 25 17. Película de barniz, que es obtenible a partir de una emulsión de resina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8 mediante evaporación del disolvente acuoso.