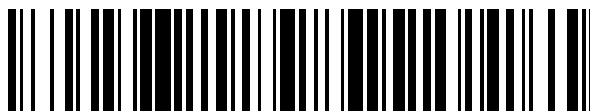


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 090**

51 Int. Cl.:

C09D 175/06 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2011** **E 11735646 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 2596070**

54 Título: **Composiciones de resinas alquídicas reducibles en agua modificadas con uretano**

30 Prioridad:

24.07.2010 EP 10170724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2014

73 Titular/es:

ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es:

REIDLINGER, GERHARD, DR.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 494 090 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

Composiciones de resinas alquídicas reducibles en agua modificadas con uretano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden resinas alquídicas reducibles en agua modificadas con uretano, a un procedimiento para su preparación y a un método para su uso.

Antecedentes de la invención

10 Las resinas alquídicas se pueden hacer reducibles en agua mediante injerto de ácido carboxílicos insaturados olefínicos, en especial ácidos carboxílicos alfa-insaturados como ácido metacrílico o por co-condensación con ácidos policarboxílicos tales como ácidos tetrahidroftálico o hidroxicarboxílicos que tienen grupos ácido que no reaccionan, o solo reaccionan en una medida pequeña, en condiciones de policondensación por esterificación, pero imparten hidrofiliidad después de ser neutralizados con compuestos alcalinos para proporcionar un número suficiente de grupos aniónicos en las moléculas de resina.

15 Las resinas alquídicas reducibles en agua donde los ácidos grasos que llevan injertos derivados de monómeros acrílicos se conocen, por ejemplo de los documentos EP 0267562 A2, EP 0295403 A2, EP 0437743 A2, WO 1995/027762 A1, y WO 2006/092211 A1.

20 La protección eficaz de superficies, en particular para sustratos flexibles o deformables tales como piezas de plástico o madera, necesita resinas de masa molar alta que proporcionen la combinación necesaria de elasticidad, dureza, resistencia a la intemperie y química. Puesto que las resinas de masa molar alta presentan alta viscosidad en fundido o disolución, no se pueden hacer fácilmente ya que también disminuye la velocidad de reacción con la mayor viscosidad. Aunque la viscosidad se puede reducir por adición de un disolvente, este disolvente debería separarse antes o preferiblemente después de la formación de la dispersión de resina.

Resumen de la invención

25 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una dispersión acuosa de una resina alquídica modificada con uretano, reducible en agua, de alta masa molar, que sea fácil de hacer, y que proporcione un buen equilibrio de elasticidad, dureza, así como resistencias a la intemperie y química.

Este problema se ha resuelto por una resina alquídica dispersable en agua que comprende una combinación de resina alquídica de masa molar alta y un diluyente reactivo.

Por lo tanto, un objeto de la invención es una composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D.

30 La resina alquídica A tiene restos derivados de ácidos grasos injertados A1, alcoholes alifáticos polihídricos A2, ácidos grasos A3, isocianatos polifuncionales A4, y opcionalmente, también ácidos orgánicos polibásicos A5. Los alcoholes alifáticos polihídricos A2 y ácidos grasos A3 se pueden sustituir parcial o totalmente por productos de transesterificación de aceites A6 y alcoholes alifáticos polihídricos A2' que pueden ser iguales o diferentes de los alcoholes alifáticos polihídricos A2, pero se seleccionan del mismo grupo de compuestos. Los ácidos grasos injertados A1 son productos de injerto de ácidos grasos A11 que tienen al menos una insaturación olefínica, como media por molécula, y ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o preferiblemente ramificados A12, que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono, en donde estos ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o preferiblemente ramificados A12 se pueden mezclar opcionalmente con monómeros insaturados olefínicos adicionales como se detalla más adelante.

40 El diluyente reactivo D es un éster de un componente ácido que comprende al menos uno de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y ácidos grasos insaturados olefínicos D1 que pueden estar opcionalmente injertados con monómeros insaturados olefínicos D11 que incluyen al menos uno de un ácido monocarboxílico insaturado olefínico D111, y un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, y opcionalmente, monómeros insaturados olefínicos D113 adicionales, y un componente con grupo funcional hidroxilo que puede ser agua o un alcohol monohídrico D5 y también, polioialquilenglicoles D2 o sus monoéteres, y opcionalmente, alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. En lugar de, o junto con los ácidos grasos insaturados olefínicos D1, también se pueden usar sus ésteres con dichos alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. En esta invención, es esencial que el diluyente reactivo D tenga un número de hidroxilo como máximo de 5 mg/g, se prefiere no más de 3 mg/g, y se prefiere en particular, no más de 2 mg/g.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para hacer una composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D.

La resina alquídica A se hace por un procedimiento por etapas que comprende, en la primera etapa, injertar ácidos

grasos A11 que tienen al menos una insaturación olefínica, como media por molécula, con ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o preferiblemente ramificados A12, que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono, en la segunda etapa, someter los ácidos grasos injertados A1 de la primera etapa a una reacción de esterificación junto con los alcoholes alifáticos polihídricos A2, ácidos grasos A3, isocianatos polifuncionales A4, y opcionalmente, también ácidos orgánicos polibásicos A5, y en la tercera etapa, mezclar la resina alquídica A hecha en la segunda etapa con un diluyente reactivo D que se hace en una etapa separada por esterificación de un componente ácido que comprende al menos uno de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y de ácidos grasos insaturados olefínicos D1 que pueden estar opcionalmente injertados con monómeros insaturados olefínicos D11 que incluyen al menos uno de un ácido monocarboxílico insaturado olefínico D111, y un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, y opcionalmente, monómeros insaturados olefínicos D113 adicionales, y de un componente con grupo funcional hidroxilo que comprende polioxialquilenglicoles D2 o sus monoéteres, y opcionalmente, uno o más de alcoholes monohídricos D5 y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo.

También se puede usar un producto de transesterificación de aceites naturales o modificados A6 que son ésteres de glicerol con ácidos grasos que pueden estar modificados, p. ej., por hidrogenación, con ácidos grasos injertados A1, y opcionalmente, al menos uno de alcoholes polihídricos A2, ácidos grasos A3, ácidos orgánicos polibásicos A5, que después se hace reaccionar con isocianatos polifuncionales A4.

En una realización preferida, la reacción con isocianatos polifuncionales A4, y opcionalmente ácidos orgánicos polibásicos A5, se hace después de la adición del diluyente reactivo D4.

En lugar de, o junto con los ácidos grasos insaturados olefínicos D1, también se pueden usar sus ésteres con dichos alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. El tipo y las cantidades de los materiales de partida, o eductos, del diluyente reactivo D se eligen de forma que el índice de hidroxilo del diluyente reactivo D sea como máximo de 5 mg/g, preferiblemente no más de 3 mg/g, y en particular preferiblemente no más de 2 mg/g.

Un objeto adicional más de la presente invención es un método de uso de la composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D como se ha definido antes, que comprende añadir un desecante S, y opcionalmente, al menos uno de los aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes dispersantes, agentes de flujo e igualadores, agentes humectantes, agentes antisedimentación, biocidas, absorbentes de UV, pigmentos, y cargas, y aplicar la composición acuosa de revestimiento a un sustrato que puede ser madera, tanto madera natural como industrial, fibra de madera, producto textil, papel, cartón y material termoplástico.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La resina alquídica A preferiblemente tiene un índice de acidez de 20 mg/g a 120 mg/g, en particular, preferiblemente de 25 mg/g a 110 mg/g, y se prefiere en especial de 30 mg/g a 100 mg/g. El contenido de grupos uretano, expresado como fracción másica de grupos uretano, -NH-CO-O-, con una masa molar $M = 59,02$ g/mol, en la resina es preferiblemente de 0,1% a 10%, en particular preferiblemente de 0,3% a 9%, y se prefiere en especial de 0,5% a 8%. La dispersión acuosa de la resina alquídica A preferiblemente tienen una fracción másica de sólidos de 30% a 60%, en particular preferiblemente de 32% a 58%, y se prefiere en especial de 35% a 55%. Su tamaño medio de partículas (medido con difracción láser, y dado como $d_v(50)$ que es la mediana del diámetro de esferas de volumen equivalente) preferiblemente es entre 40 nm y 200 nm, preferiblemente en particular de 45 nm a 190 nm, y se prefiere en especial de 50 a 180 nm. Comparado con las resinas descritas en el documento WO 2006/092211 A1 que se pueden sintetizar con un máximo del índice de Staudinger de $12 \text{ cm}^3/\text{g}$, la resina alquídica con uretano de esta invención se puede sintetizar con hasta un índice de Staudinger de $30 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los ácidos grasos injertados A1 son productos de injerto de ácidos grasos A11 que tienen al menos una insaturación olefínica, como media por molécula, y ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o preferiblemente ramificados A12 que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Los ácidos grasos A11 preferiblemente tienen de 6 a 30 átomos de carbono y tienen al menos un doble enlace olefínico en sus moléculas. Los ácidos grasos útiles incluyen, pero no se limitan a ácido palmitoleico, ácidos oleico y elaídico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquidónico y ácido clupanodónico, así como sus mezclas, en particular aquellas mezclas que están hechas de aceites naturales tales como aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de girasol. Estas últimas mezclas de ácidos grasos se denominan ácidos grasos de aceite de semilla de algodón, ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de aceite de palma, ácidos grasos de aceite de colza, ácidos grasos de aceite de cártamo, ácidos grasos de aceite de soja, y ácidos grasos de aceite de girasol.

Los ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o preferiblemente ramificados A12, tienen al menos un grupo carboxilo, preferiblemente uno, y al menos una insaturación olefínica, preferiblemente una, y son preferiblemente ramificados. Se prefiere en particular que el átomo de carbono al que está unido el grupo carboxilo lleve un sustituyente voluminoso tal como un grupo metilo, etilo o propilo tal como en el ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido 2-propilacrílico y ácido 2,3-dimetilacrílico (tíglico).

En la etapa de injerto, además de los ácidos A12, también se pueden injertar en los ácidos grasos A11 otros monómeros insaturados olefínicos A13 capaces de copolimerización por radicales, seleccionados del grupo que consiste en monoésteres A131 de alcoholes alifáticos y ácidos dicarboxílicos insaturados olefínicos tales como maleinato de monometilo, ésteres A132 de alcoholes alifáticos y ácidos carboxílicos insaturados olefínicos, donde además de los ácidos insaturados alifáticos ramificados A12, también se pueden usar ácidos insaturados alifáticos lineales tales como ácido acrílico, ácido vinilacético, ácido crotonico e isocrotonico, para los ésteres A132 tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isobutilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, así como diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados olefínicos tales como maleinato de dimetilo, ésteres con grupo funcional hidroxilo A133 de alcoholes di y polihídricos y los ácidos carboxílicos insaturados olefínicos mencionados antes, tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, y compuestos vinílicos aromáticos A134 tales como estireno, p-metilestireno y viniltolueno, y otros compuestos vinílicos copolimerizables A135 tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, metilvinilcetona, éteres de metilo y vinilo y alilo, y (met)acrilonitrilo.

Los alcoholes alifáticos polihídricos A2 y A2' preferiblemente son alcoholes lineales o ramificados que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los alcoholes preferidos son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, glicerol, trimetiletano, trimetilolpropano, diglicerol, ditrimetiletano y ditrimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol y alcoholes de azúcares tales como sorbitol, manitol, y arabitól.

Los ácidos grasos A3 pueden ser saturados o insaturados, o pueden ser mezclas de ácidos grasos saturados, de ácidos grasos insaturados y de ácidos grasos saturados e insaturados. Preferiblemente tienen de 6 a 30 átomos de carbono. Los ácidos grasos útiles son en particular los ácidos láurico, mirístico, palmítico, margárico, esteárico, araquídico, behénico, lignocérico, hexacosanoico, triacontanoico, palmitoleico, oleico, erúrico, sórbico, linoleico, linolénico, eleosteárico, araquidónico, y clupanodónico, así como mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales, en particular ácidos grasos de aceite de semilla de algodón, ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de aceite de palma, ácidos grasos de aceite de colza, ácidos grasos de aceite de semilla de caucho, ácidos grasos de aceite de cártamo, ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de aceite de girasol y ácidos grasos de aceite de resina.

Los isocianatos polifuncionales A4 se seleccionan preferiblemente de isocianatos aromáticos y alifáticos, preferiblemente diisocianatos, tales como diisocianato de toluileno (TDI), bis-(4-isocianatofenil)metano (MDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), diisocianato de tetrametil-m-xilileno (TMXDI), 1,6-diisocianatoheptano (HDI), y diisocianato de isoforona (IPDI). También pueden usar mezclas de estos.

Los aceites A6 son aceites naturales que pueden ser aceites vegetales líquidos tales como aceite de almendra, aceite de aguacate, aceite de ricino, aceite de germen de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de pepitas de uva, aceite de linaza, aceite de oiticica, aceite de oliva, aceite de semilla de calabaza, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de girasol, aceite de tung y aceite de germen de trigo, y también aceites marinos tales como aceite de arenque, aceite de pescado japonés, aceite de menhaden, aceite de pescado escandinavo, aceite de pescado sudamericano, y aceite de ballena. Otros aceites que se pueden usar son aceites isomerizados basados en uno o más de los aceites naturales mencionados antes, aceites naturales refinados que se han sometido a uno o más de desgomado, desacidificación, blanqueado, desparafinado y desodorización. Aceites útiles adicionales son aceites hervidos que se han sometido a calentamiento en presencia de desecantes y opcionalmente, aire, aceites secantes espesados que se han sometido a calentamiento en ausencia de oxígeno, en donde se produce isomerización, polimerización y transesterificación, aceites sopladados donde se burbujea aire a través de un aceite a una temperatura de 90°C a 120°C, y se forman hidroperóxidos que se descomponen en radicales que a su vez catalizan la formación de moléculas más grandes, y aceites isomerizados donde los aceites se tratan con catalizadores básicos de 100°C a 140°C, para aumentar el número de dobles enlaces conjugados y convertir las formas cis en trans.

El diluyente reactivo D comprende ácidos grasos insaturados olefínicos D1 que opcionalmente se pueden sustituir parcial o completamente por ácidos grasos D1' hechos a partir de ácidos grasos insaturados olefínicos D1 que opcionalmente pueden estar injertados con monómeros insaturados olefínicos D11 que incluyen al menos uno de un ácido monocarboxílico insaturado olefínico D111, y un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, y opcionalmente, además monómeros insaturados olefínicos D113 adicionales. En una realización preferida, el diluyente reactivo D es un producto de esterificación de dichos ácidos grasos insaturados olefínicos D1 y polioxialquilenglicoles D2 o sus monoésteres D2' que son monoésteres de polioxialquilenglicoles D2 con alcoholes alifáticos lineales o ramificados D21 que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, opcionalmente, ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y además opcionalmente, alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. En lugar de, o junto con los ácidos grasos insaturados olefínicos D1, también se pueden usar los ésteres de los mismos con dichos alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Junto con, o en lugar de los polioxialquilenglicoles D2 o sus monoésteres D2', también se pueden usar otros compuestos con grupo funcional hidroxilo, que preferiblemente también contribuyen a la dispersabilidad en agua o solubilidad en agua del producto final, D. Dichos otros productos pueden ser hidroxiácidos con al menos un grupo hidroxilo, tales como ácido dimetilolacético, ácido dimetilolpropiónico, y ácido dimetilolbutírico, ácido y oligómeros de acrilato con grupo funcional hidroxilo, o ésteres oligómeros de alcoholes polifuncionales y ácidos polifuncionales.

Se prefiere que el propio diluyente reactivo D sea soluble en agua o dispersable en agua. Por lo tanto, cualquiera o ambos de los restos derivados de polioxialquilenglicoles y de ácidos, están preferiblemente presentes en los diluyentes reactivos D. La presencia de restos derivados de ácidos grasos secantes (ácidos grasos que tienen insaturación olefínica) es necesaria para proporcionar correactividad con la resina alquídica de uretano A. Por otra parte, la poca o nada de reactividad hacia el isocianato asegura que el diluyente reactivo D permanece separado durante la formación del uretano, y no reacciona en una etapa temprana con la resina alquídica de uretano A que puede cumplir su función como disolvente o diluyente, y reducir la viscosidad general de la combinación. Se detallan más adelante diferentes posibilidades para realizar estas dos propiedades: hidrofiliidad y comportamiento secante. Una ventaja adicional de tener el diluyente reactivo D presente en la composición es que este componente de masa molar baja presenta buenas propiedades de penetración en sustratos porosos, y por lo tanto proporciona buenas propiedades humectantes, y un secado potenciado de parte de la composición (la resina alquídica de uretano A) que no penetra sino que permanece en la superficie. Esto mejora la protección de la superficie del sustrato.

En una realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un ácido graso insaturado olefínico D1 y de un polioxialquilenglicol D2 para proporcionar un éster con grupo funcional hidroxilo de un polioxialquilenglicol con un ácido graso insaturado olefínico. Los restos D1 también pueden obtenerse de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1. Estos diluyentes reactivos se hacen por esterificación de al menos un ácido graso D1 y al menos un polioxialquilenglicol D2, o por transesterificación de un aceite secante (que tiene al menos un constituyente de ácido graso de acuerdo con D1) y al menos un polioxialquilenglicol D2.

En una segunda realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un ácido graso insaturado olefínico D1 y de un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2, para proporcionar un monoéster monoeterificado esencialmente no funcional de un polioxialquilenglicol con un ácido graso insaturado olefínico. Los restos D1 también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1. Estos diluyentes reactivos se hacen por esterificación de al menos un ácido graso D1 y al menos un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2, o por transesterificación de un aceite secante (que tiene al menos un constituyente de ácido graso de acuerdo con D1) y al menos un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2.

En una tercera realización, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un ácido graso insaturado olefínico injertado D1' que es un ácido graso insaturado olefínico D1 injertado con al menos un monómero insaturado olefínico, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D11, y de un polioxialquilenglicol D2. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una cuarta realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un ácido graso insaturado olefínico D1' que es un ácido graso insaturado olefínico D1 injertado con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, y de un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una quinta realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un polioxialquilenglicol D2 y de un ácido graso insaturado olefínico D1, y además, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos. Los restos D1 también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1. Estos diluyentes reactivos se hacen por esterificación de al menos un ácido graso D1, al menos un polioxialquilenglicol D2, y además, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, o por transesterificación de un aceite secante (que tiene al menos un constituyente de ácido graso de acuerdo con D1), al menos un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2, y además, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos.

En una sexta realización, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un monoéster con grupo funcional hidroxilo de un polioxialquilenglicol D2 y de un ácido graso insaturado olefínico D1, y además, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos y de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1 también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1. Estos diluyentes reactivos se hacen por esterificación de al menos un ácido graso D1, al menos un polioxialquilenglicol D2, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo, o por transesterificación de un aceite secante (que tiene al menos un constituyente de ácido graso de acuerdo con D1), al menos un polioxialquilenglicol D2, a partir de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo.

En una séptima realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol y de un ácido graso insaturado olefínico D1, y además de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos y de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1 también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1. Estos

diluyentes reactivos se hacen por esterificación de al menos un ácido graso D1, un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2, de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo, o por transesterificación de un aceite secante (que tiene al menos un constituyente de ácido graso de acuerdo con D1), un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol D2, ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo.

En una octava realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de ácidos grasos injertados D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, de polioxialquilenglicoles D2 y de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una novena realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de ácidos grasos injertados D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, de un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol y de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una décima realización preferida, el diluyente reactivo D comprende restos derivados de ácidos grasos injertados D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 o sus ésteres con alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo, injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, polioxialquilenglicoles D2 y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una undécima realización preferida, un éster se hace a partir de ácidos grasos D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una decimosegunda realización preferida, un éster se hace a partir de ácidos grasos D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, polioxialquilenglicoles D2, ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una decimotercera realización preferida, un éster se hace a partir de ácidos grasos D1' hechos a partir de ácidos grasos D1 injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, un monoéter D2' de un polioxialquilenglicol, ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, y alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo. Los restos D1' también pueden derivar de aceites secantes, es decir, ésteres de glicerol y ácidos grasos D1 que están injertados con al menos un monómero insaturado olefínico D11, siendo al menos uno de estos un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112.

En una decimocuarta realización preferida, un éster se hace a partir de ácidos grasos D1 y alcoholes dihidricos alifáticos lineales o ramificados, que después se injertan con anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados olefínicos, preferiblemente anhídridos de ácido maleico o tetrahidrofrálico, seguido de apertura de anillo con agua o alcoholes alifáticos que tienen al menos un grupo hidroxilo por molécula.

Los ácidos grasos D1 se pueden seleccionar del mismo grupo que los ácidos grasos A11 anteriores, los ácidos grasos injertados D1' se pueden seleccionar del mismo grupo que los ácidos grasos injertados A1 anteriores, con la condición de que los ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico incluyendo sus anhídridos en el caso de que existan, también sean útiles como monómeros A13. Los monómeros insaturados olefínicos D11 usados en la etapa de injerto comprenden al menos un ácido dicarboxílico insaturado olefínico D112, pero también pueden comprender adicionalmente cualquiera de los monómeros

insaturados olefínicos A13 definidos antes.

Los polioxialquilenglicoles D2 tienen una masa molar media numérica de 200 g/mol a 10 kg/mol, y tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquileo, donde se prefiere que una fracción másica de al menos 60%, más preferido de al menos 70% y preferido en particular de al menos 80% de los grupos alquileo sea un grupo etileno.

Los ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 tienen dos o más, preferiblemente hasta 4 grupos ácido carboxílico, y también pueden tener otros grupos funcionales, preferiblemente grupos hidroxilo, o grupos ácido sulfónico, o ambos. Los ácidos útiles son ácido malónico, succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido subérico, así como hidroxiácidos derivados tales como ácido tartárico, y ácido cítrico y también ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidrotetrafálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido sulfoisoftálico, cualquiera de los ácidos naftalenodicarboxílicos isómeros, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido bencenotetracarboxílico, ácido benzofenonatetracarboxílico, ácido difenilcarboxílico y ácido difenilsulfonadicarboxílico. En los casos en los que existen anhídridos de estos ácidos, por supuesto, también se pueden usar.

Los alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo pueden tener de 2 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en glicerol, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritol, ditrimetiloletano, ditrimetilopropano, dipentaeritritol, diglicerol, eritritol, treitol, sorbitol, manitol y otros alcoholes de azúcares.

Los alcoholes monohídricos D5 son compuestos monohidroxi alifáticos, lineales o ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, los propanoles isómeros, butanoles, pentanoles, hexanol-1, 2-etilhexanol-1, decanol-1, tridecanol-1 y alcohol estearílico.

La elección de los monómeros o productos de partida usados para hacer el diluyente reactivo D debe hacerse con la condición de que el índice de hidroxilo de D preferiblemente no debe superar 5 mg/g.

Las resinas alquídicas de uretano A y los ésteres usados como diluyentes reactivos D se hacen mediante los procedimientos usados habitualmente, preferiblemente eliminando el agua formada durante la policondensación mediante agentes de arrastre tales como gas inerte, o preferiblemente, agentes de formación de azeótropos para desplazar el equilibrio hacia el lado del producto. También se pueden usar catalizadores, tales como hidróxidos alcalinos, o catalizadores de metales de transición. La formación de uretano también se puede catalizar mediante los catalizadores de estaño, plomo o bismuto conocidos en la técnica.

El uso de los diluyentes reactivos D conduce a una menor viscosidad durante la formación de la resina alquídica de masa molar alta por reacción con diisocianato, penetra en los poros del sustrato (madera) tras la aplicación para proporcionar una mejor humectación y mejor sellado de la superficie del sustrato, y se reticula junto con la resina alquídica por secado. La fracción másica del diluyente reactivo D en la mezcla de resinas alquídicas de uretano A y diluyente reactivo D preferiblemente es de 1% a 50%, en particular preferiblemente de 2% a 45%, y se prefiere en especial de 3% a 40%. Una fracción másica mínima de 5% asegura el manejo fácil de las resinas alquídicas diluidas.

Las combinaciones de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D como se describen en esta invención, se puede aplicar a cualquier sustrato, en particular sustratos porosos, tales como madera, tanto madera natural como industrial, fibra de madera, productos textiles, papel, cartón, yeso y cuero. Puesto que la reacción de reticulación se proporciona mediante el secado al aire, no hay necesidad de someter los sustratos de cartón a temperaturas elevadas. El secado se puede acelerar de la forma habitual mezclando desecantes conocidos en la técnica. Dependiendo del uso final, también se pueden mezclar aditivos adecuados.

Ejemplos

En los ejemplos, las mezclas de ácidos grasos disponibles en el comercio de fuentes naturales se designan por dicha fuente natural, las cantidades de ácidos grasos individuales pueden variar dentro de los límites expuestos en libros de referencia; se hace referencia aquí a "Fats and Fatty Oils" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A10, páginas 176 y 177 (1987).

El índice de acidez se define, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 (DIN 53 402), como la relación de la masa de hidróxido potásico m_{KOH} que es necesaria para neutralizar la muestra que se examina, y la masa de esta muestra m_{B} , o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una disolución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g".

El índice de hidroxilo se define, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240), como la relación de la masa de hidróxido potásico m_{KOH} que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra, y la masa de esta muestra m_{B} (masa de los sólidos en la muestra para disoluciones o dispersiones); su unidad habitual es "mg/g".

La cantidad física denominada anteriormente "número de viscosidad limitante", denominada correctamente "índice de Staudinger" J_g de acuerdo con la norma DIN 1342, parte 2.4, es el valor limitante de la función de Staudinger J_v para la concentración y gradiente de cizalladura decrecientes, en donde J_v indica el cambio relativo de viscosidad

dividido entre la concentración en masa $\beta_B = m_B/V$ del soluto B (que tiene una masa de soluto m_B en un volumen V de la disolución), es decir, $J_v(\eta_r - 1)/\beta_B$. El cambio relativo de viscosidad $\eta_r - 1$ se calcula como $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s)/\eta_s$. La viscosidad relativa η_r es la relación de la viscosidad η de la disolución que se está considerando, y la viscosidad η_s del disolvente puro. El significado físico del índice de Staudinger es el de un volumen hidrodinámico específico de los ovillos de polímero solvatado a dilución infinita en el estado de reposo. La unidad aceptada en general para J es "cm³/g"; anteriormente a menudo "dl/g".

Ejemplo 1 (Ácidos grasos injertados)

Se cargaron 71 g de ácidos grasos de aceite de linaza en un reactor y se calentaron a 140°C. Se añadió de forma continua una mezcla de monómeros que consistía en 55 g de metacrilato de isobutilo, 10 g de para-metilestireno y 35 g de ácido metacrílico junto con 4 g de peróxido de di-terc-butilo, a lo largo de 8 h. Después la mezcla se mantuvo a 140°C hasta alcanzar una conversión del polímero de al menos 99%, atestiguado por la fracción másica de sólidos. Finalmente, la mezcla de reacción se diluyó con xileno. La disolución tenía una fracción másica de sólidos de 85%, y un índice de acidez de 203 mg/g.

Ejemplo 2 (Diluyente reactivo 1)

Se cargaron 600 g de aceite de soja y 100 g de anhídrido maleico en un reactor y se calentaron a 220°C. A esta temperatura la reacción continuó hasta que no se podía detectar más anhídrido maleico libre (por apertura de anillo del ácido maleico con KOH, extracción del ácido maleico libre en la fase acuosa y valoración del exceso de KOH con HCl). Después de aproximadamente 4 h no se podía detectar más anhídrido maleico libre y la mezcla de reacción entera se enfrió a 160°C. Entonces se añadieron 500 g de éter monometílico del polietilenglicol 500 (masa molar media 500 g/mol), y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta alcanzar un índice de acidez final de aproximadamente 45 mg/g.

Ejemplo 3 (Comparativo - Ejemplo 4 del documento WO 2006/092211 A1)

Se cargaron 200 g de los ácidos grasos injertados del ejemplo 1 en un reactor, junto con 67 g de trimetilolpropano, 15 g de ácidos grasos de aceite de girasol isomerizados, y 55 g de ácidos grasos de aceite de girasol naturales, y se calentaron a 175°C. La mezcla se mantuvo en condiciones de esterificación, es decir, a una temperatura constante de 175°C con eliminación de agua por destilación azeotrópica con xileno hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 75 mg/g. Después se separaron todos los disolventes por destilación a presión reducida. En el plazo de 30 min, se añadieron 30 g de diisocianato de isoforona a 70°C, subiendo la temperatura lentamente debido a la reacción exotérmica hasta 100°C. A esta temperatura, la reacción se continuó hasta alcanzar un índice de Staudinger de 8,5 cm³/g. Se añadió diisocianato adicional, si era necesario, cuando se repitió este experimento, teniendo cuidado de no dejar isocianato libre residual después de alcanzar el valor deseado del índice de Staudinger. Después, la resina sólida se emulsionó por adición de 490 ml de agua y 15 g de una disolución acuosa de amoníaco al 25% de concentración, dando una emulsión acuosa del aglutinante con una fracción másica de sólidos de 40%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ de 3800 mPa.s, un tamaño de partículas medio ponderado de 60 nm, un índice de acidez de 60 mg/g, y un pH de 8,3, medido en una concentración de 10% en agua. La "concentración" como se usa en esta solicitud de patente, es la fracción másica de soluto en la disolución, es decir, la masa de soluto dividida entre la masa de disolución, o fracción másica de la sustancia dispersa en la dispersión, normalmente medida en "%" o cg/g.

Ejemplo 4 (Comparativo - Resina alquídica de masa molar alta hecha por un procedimiento con disolvente, sin diluyente reactivo)

Se cargaron 200 g de los ácidos grasos injertados del ejemplo 1 en un reactor, junto con 67 g de trimetilolpropano, 15 g de ácidos grasos de aceite de girasol isomerizados, y 55 g de ácidos grasos de aceite de girasol naturales, y se calentaron a 175°C. La mezcla se mantuvo en condiciones de esterificación, es decir, a una temperatura constante de 175°C con eliminación de agua por destilación azeotrópica con xileno hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 75 mg/g. Después se enfrió el contenido del reactor a 70°C y se diluyó con xileno adicional hasta una fracción másica de sólidos de 85%. En el plazo de 30 min, se añadieron 40 g de diisocianato de isoforona a 70°C, subiendo la temperatura lentamente debido a la reacción exotérmica hasta 100°C. A esta temperatura, la reacción continuó hasta un índice de Staudinger de 15 cm³/g. Se añadió diisocianato adicional, si era necesario, cuando se repitió este experimento, teniendo cuidado de no dejar isocianato libre residual después de alcanzar el valor deseado del índice de Staudinger. Después, la resina sólida se emulsionó por adición de 700 ml de agua y 15 g de una disolución acuosa de amoníaco al 25% de concentración, dando una emulsión acuosa del aglutinante. A aproximadamente 80°C se separó por destilación azeotrópica el xileno a presión reducida. Después de haber recogido aproximadamente 150 ml de destilado, el resto de la emulsión en suspensión acuosa estaba exenta de disolvente aromático detectado por cromatografía de gases. El aglutinante logrado de esta forma tenía una fracción másica de sólidos de 35%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ de 5200 mPa.s, un tamaño de partículas medio ponderado de 70 nm, un índice de acidez de 57 mg/g, y un pH de 8,2, medido en concentración de 10% en agua.

Ejemplo 5 (Resina alquídica de uretano 1)

Se cargaron 200 g de los ácidos grasos injertados del ejemplo 1 en un reactor, junto con 67 g de trimetilolpropano, 15 g de ácidos grasos de aceite de girasol isomerizados, y 55 g de ácidos grasos de aceite de girasol naturales, y se calentaron a 175°C. La mezcla se mantuvo en condiciones de esterificación, es decir, a una temperatura constante de 175°C con eliminación de agua por destilación azeotrópica con xileno hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 75 mg/g. Después se separaron todos los disolventes por destilación a presión reducida. Después se enfrió el contenido del reactor a 70°C y se diluyó con 60 g del diluyente reactivo del ejemplo 2. En el plazo de 30 min, se añadieron 40 g de diisocianato de isoforona a 70°C, subiendo la temperatura lentamente debido a la reacción exotérmica hasta 100°C. A esta temperatura, la reacción continuó hasta alcanzar un índice de Staudinger de 15 cm³/g. Se añadió diisocianato adicional, si era necesario, cuando se repite este experimento, teniendo cuidado de no dejar isocianato libre residual después de alcanzar el valor deseado del índice de Staudinger. Después, la resina sólida se emulsionó por adición de 580 ml de agua y 18 g de una disolución acuosa de amoníaco al 25% de concentración, dando una emulsión acuosa del aglutinante con una fracción másica de sólidos de 40%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y una velocidad de cizalladura de 10 s⁻¹ de 4900 mPa.s, un tamaño de partículas medio ponderado de 100 nm, un índice de acidez de 60 mg/g, y un pH de 8,1, medido en concentración de 10% en agua.

La adición del diluyente reactivo permitió llegar al mismo valor del índice de Staudinger que en el ejemplo 4, pero sin usar el disolvente que después había que separar por destilación azeotrópica.

Ejemplo 6 (Diluyente reactivo 2)

Se cargaron 148 g de anhídrido ftálico junto con 500 g de éter monometílico de poliglicol 500 (masa molar 500 g/mol) y se calentaron lentamente a 140°C y se mantuvieron durante 1 h a esta temperatura. Después se añadieron 134 g de trimetilolpropano y 560 g de ácidos grasos de aceite de soja. La mezcla se calentó a 220°C y con eliminación de agua por destilación azeotrópica con xileno, se mantuvo a esta temperatura hasta que el índice de acidez estaba por debajo de 4 mg/g. Después se separó el xileno por destilación a presión reducida. El producto final tenía una fracción másica de sólidos de 99,5%.

Ejemplo 7 (Ensayo de colorantes)

Se prepararon colorantes a partir de los aglutinantes de los ejemplos 3, 4 y 5 de acuerdo con las formulaciones dadas en la tabla 1:

Tabla 1. Formulaciones (masas de los constituyentes)

	Colorante 7.3	Colorante 7.4	Colorante 7.5
Aglutinante del ejemplo	3	4	5
Aglutinante	222 g	254 g	222 g
Agua	32 g	0 g	32 g
Desecante ¹⁾	1,9 g	1,9 g	1,9 g
Agente dispersante ²⁾	5,5 g	5,5 g	5,5 g
Agente antidescascarillador ³⁾	1,7 g	1,7 g	1,7 g
Agente antiespumante ⁴⁾	0,8 g	0,8 g	0,8 g
Biocida ⁵⁾	4,0 g	4,0 g	4,0 g
Espesante ⁶⁾	1,5 g	1,5 g	1,5 g
Pigmento de color ⁷⁾	8,6 g	8,6 g	8,6 g
Agua	170 g	170 g	170 g
Leyenda: 1) Combinación de desecante (Co, Li, Zr) sin etoxilatos de nonifenol, emulsionable en agua 2) Aceite natural parcialmente saponificado con ácido fosfórico 3) Agente antidescascarillador basado en oxima 4) Desespumante modificado con silicona 5) Derivado de bencimidazol y octilisotiazolinona 6) Modificador reológico de uretano no iónico 7) Pigmento de níquel amarillo orgánico (Pigmento amarillo 153)			

Las características de los colorantes, método de aplicación y comportamiento se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Ensayo de colorante

	Colorante 7.3	Colorante 7.4	Colorante 7.5
Fracción másica de sólidos	20%	20%	20%
Aplicación sobre abeto	2 revestimientos	2 revestimientos	2 revestimientos
Inspección visual (1a) ⁸⁾	Completamente agrietado	Ligeramente agrietado	Sin grietas
8) después de 1 año de exposición al exterior, inspección de la película de revestimiento sobre la superficie			

5 Como puede verse, el colorante 7.5 con el aglutinante del ejemplo 5 (de acuerdo con la invención) tiene el mejor comportamiento en el exterior a la intemperie. También tiene la fracción másica de sólidos más alta en el aglutinante (40%) con una viscosidad aceptable. El aglutinante del ejemplo 4 (con el mismo índice de Staudinger que en el ejemplo 5 de acuerdo con la invención, xileno como disolvente durante la síntesis de uretano, después eliminado) solo se puede formular con una fracción másica de sólidos de 35%, y todavía tiene una viscosidad mayor en la dispersión. Sin añadir un disolvente, no se puede alcanzar el valor alto del índice de Staudinger (ejemplo 3, según el documento WO 2006/092211). Por lo tanto, los buenos resultados del ensayo para el ejemplo 5 se deben, tanto al efecto de la masa molar mayor de la resina aglutinante (como se muestra en el índice de Staudinger) y también al hecho de que el diluyente reactivo se reticula durante el procedimiento de secado al aire.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D, caracterizada porque la resina alquídica A tiene restos derivados de
 - 5 - ácidos grasos injertados A1 que son productos de injerto de ácidos grasos A11 que tienen al menos una insaturación olefínica, como media por molécula, y ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o ramificados A12 que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono,
 - al menos uno de alcoholes alifáticos polihídricos A2, y productos de transesterificación de alcoholes alifáticos polihídricos A2 con aceites naturales A6,
 - 10 - ácidos grasos A3,
 - isocianatos polifuncionales A4,
 - y el diluyente reactivo D tiene un índice de hidroxilo como máximo de 5 mg/g, y comprende restos derivados de
 - 15 - ácidos grasos insaturados olefínicos D1 que pueden estar opcionalmente injertados con monómeros insaturados olefínicos D11 incluyendo al menos uno de un ácido monocarboxílico insaturado olefínico D111.
- 2.- La composición acuosa de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la resina alquídica A también tiene restos derivados de ácidos orgánicos polibásicos A5.
- 3.- La composición acuosa de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el diluyente reactivo D comprende además restos derivados de ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos.
- 4.- La composición acuosa de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el diluyente reactivo D comprende además restos derivados de alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo.
- 5.- La composición acuosa de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el diluyente reactivo D es un éster hecho a partir de ácidos grasos D1 y alcoholes alifáticos lineales o ramificados, que después se injerta con anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados olefínicos, preferiblemente anhídridos de ácido maleico o tetrahidroftálico, seguido de apertura de anillo con agua o alcoholes alifáticos que tienen al menos un grupo hidroxilo por molécula.
- 6.- Un procedimiento para hacer una composición acuosa de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D, en donde la resina alquídica A se hace por un procedimiento por etapas que comprende,
 - en la primera etapa, injertar ácidos A11 que tienen al menos una insaturación olefínica, como media por molécula, con ácidos alifáticos insaturados olefínicos lineales o ramificados A12 que preferiblemente tienen de 3 a 10 átomos de carbono,
 - en la segunda etapa, someter los ácidos grasos injertados A1 de la primera etapa a una reacción de esterificación junto con al menos uno de alcoholes alifáticos polihídricos A2 y productos de transesterificación de alcoholes alifáticos polihídricos D4 con aceites naturales A6, ácidos grasos A3, y
 - en la tercera etapa, mezclar la resina alquídica A hecha en la segunda etapa con un diluyente reactivo D que se hace en una etapa separada por esterificación de ácidos grasos insaturados olefínicos D1 o de aceites secantes que son ésteres de estos ácidos grasos, y polioxialquilenglicoles D2 o sus monoéteres, y hacer reaccionar
 - 40 - en la cuarta etapa, con isocianatos polifuncionales A4.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en donde en la tercera etapa los ácidos di o policarboxílicos alifáticos o aromáticos D3 o sus anhídridos, también están presentes en la mezcla de reacción.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 6 o reivindicación 7, en donde en la tercera etapa, los alcoholes alifáticos polihídricos D4 que tienen al menos dos grupos hidroxilo, también están presentes en la mezcla de reacción.
- 9.- Un método de uso de la composición acuosa de revestimiento que comprende una combinación de una resina alquídica modificada con uretano de masa molar alta A y un diluyente reactivo D según la reivindicación 1, que comprende añadir un desecante S, y aplicar la composición acuosa de revestimiento a un sustrato, que puede ser madera, tanto madera natural como industrial, fibra de madera, producto textil, papel, cartón, cuero y material termoplástico.

10.- El método de la reivindicación 9, en donde se añade al menos uno de los aditivos seleccionado del grupo que consiste en agentes dispersantes, agentes de flujo e igualadores, agentes humectantes, agentes antisedimentación, biocidas, absorbentes de UV, pigmentos y cargas, a la composición acuosa de revestimiento.