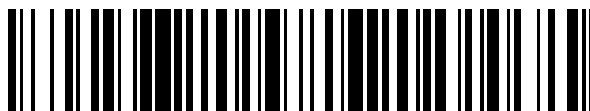


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 042**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/47** (2006.01)

**C08G 63/48** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

**C08G 63/54** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

**C09D 167/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/EP2013/059607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13722392 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2847248**

54 Título: **Resina, composición y uso**

30 Prioridad:

**08.05.2012 EP 12167160**

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

**27.12.2016**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
Het Overloon, 1  
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**HENDRIKS, JOHANNES WILHELMUS MARIA y  
LANSBERGEN, ADRIANUS JOZEPHUS  
HENDRICUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 595 042 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

Resina, composición y uso

La presente invención se refiere al campo de resinas para composiciones de revestimiento en aplicaciones decorativas tales como pinturas, especialmente resinas de poliéster autooxidables tales como alquidos así como a métodos para elaborar y usar tales resinas y composiciones que las contienen.

Las pinturas alquídicas para aplicaciones profesionales y de bricolaje están sometidas a restricciones técnicas y ecológicas crecientes. Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) se deben reducir para proteger el medioambiente y el uso de resinas alquídicas de alto contenido de sólidos es un medio para hacer frente a este problema. El reto cuando se formulan revestimientos de alto contenido de sólidos es disminuir la viscosidad de la resina sin afectar adversamente de modo importante a las propiedades del revestimiento, por ejemplo sin incrementar el tiempo de secado y/o incrementar el amarilleamiento. También es un objetivo preferido de la invención que las resinas tengan un alto contenido biorrenovable según se define en la presente memoria.

Según se usa en la presente memoria, resina alquídica insaturada (por comodidad también abreviada en la presente memoria como "resina alquídica") indica un poliéster que comprende uno o más restos de ácido graso insaturado que son autooxidables bajo aire en condiciones estándar.

Las resinas alquídicas de la técnica anterior se obtienen a partir de una policondensación de ácidos grasos o aceites vegetales (de 30 a 70% en peso), polioles tales como glicerol (de 10 a 40% en peso) y poliácidos tales como anhídrido ftálico (de 10 a 40% en peso). Estas resinas alquídicas conocidas tienen una amplia distribución del peso molecular; una estructura ramificada, contienen grupos hidroxilo y carboxilo residuales para las propiedades de humedecimiento y son capaces de secado autooxidativo. Debido a la propia autooxidación, las resinas alquídicas se decoloran en la oscuridad y se vuelven amarillas. Esta tendencia es aún más pronunciada para alquidos renovables que contienen colofonia y una alta proporción de ácido graso.

Resinas renovables de alto contenido de sólidos que tienen un bajo VOC se describen en la solicitud de patente del solicitante WO 2008-101722. Estas resinas se preparan al injertar diácidos y/o anhídridos en una resina de poliéster autooxidable usando una reacción de Diels-Alder o eno para formar aductos alquídicos que tienen una longitud del aceite  $\geq 80$ , un peso molecular medio en número  $M_n \geq 1.000$  g/mol y una polidispersidad (PDI)  $\geq 3$ . Sin embargo, estas resinas todavía son insatisfactorias en algunos aspectos como por ejemplo la formación de revestimientos que tienen tendencia a amarillarse a lo largo del tiempo.

Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que se pueden obtener revestimientos de bajo VOC con un bajo grado de amarilleamiento usando i) resinas alquídicas (preferiblemente con longitud del aceite corta) preparadas a partir de ciertos monómeros de diácidos C5 o C6 etilénicamente insaturados (tales como ácido itacónico) y/o ii) composiciones combinadas en las que se usan diácidos insaturados C5 o C6 como un diluyente mezclado con un alquido (que también se puede elaborar o no a partir de monómeros de diácidos C5-6 insaturados). Las resinas alquídicas conocidas preparadas sin estos ácidos, por ejemplo solamente a partir de una combinación de monómeros convencionales (tales como ácido sebácico, pentaeritritol y ácidos grasos), se amarillean hasta un nivel mucho mayor. Opcionalmente, las resinas alquídicas y las composiciones combinadas de resina alquídica de la invención también exhiben un comportamiento de pegajosidad mejorado y/o se pueden obtener usando una alta proporción de ingredientes disponibles a partir de fuentes renovables.

Un objetivo de la presente invención es resolver alguno o todos los problemas descritos en la presente memoria.

El documento US3366563 describe aductos de anhídrido insaturado preparados a partir de una reacción de Diels-Alder de aceite de tung o aceite de linaza, colofonia, anhídrido maleico y una pequeña cantidad (< 2%) de alcohol polihidroxilado (TME) (p. ej., el Ejemplo 6). Tales aductos se usan para preparar revestimientos electroforéticos al agua. No se describe el uso de componentes de itaconato para preparar estos aductos.

El documento GB1119662 (equivalente al documento US3412053) describe tintas de impresión basadas en aductos de aceites con maleato que usan no más de 20% de ácidos grasos tales como aceite de tung (p. ej., el Ejemplo 5 elaborado a partir de aceite de linaza (a), éster de colofonia modificado (b), anhídrido maleico c), dimetiletanolamina). El Ejemplo 1 del documento US '053 describe una combinación de aductos de tung-maleico y colofonia-maleico que está altamente neutralizada para formar un material de bajo peso molecular. Se añade etilenglicol como un codisolvente pero no reacciona como poliol ya que se añade por debajo de la temperatura de esterificación. Estos aductos no introducen ramificación o incrementan el peso molecular en el material sino que se usan para ligarse a grupos ácidos neutralizables. Los aductos resultantes tienen altos índices de acidez, bajo peso molecular y se hidrolizan muy fácilmente.

Según se menciona previamente, el documento WO 2008-101722 (DSM) describe resinas alquídicas renovables de bajo VOC que se preparan mediante una reacción al disolvente entre aceite de tung y ciertos diácidos (o sus

anhídridos) a través de una reacción de Diels-Alder para formar un aducto que a continuación se hace reaccionar adicionalmente con un alcohol tal como glicerol para formar un alquido de peso molecular medio a alto y una longitud del aceite muy larga ( $\geq 80$ ). Se indica que cuatro diácidos son muy preferidos para elaborar estos alquidos: ácido maleico (4 átomos de carbono), anhídrido maleico (C4), ácido itacónico (C5) y/o ácido fumárico (C4), aunque todos los ejemplos se preparan solamente a partir de anhídrido maleico. No hay sugerencia de que el ácido itacónico (con 5 átomos de carbono) pueda producir alquidos que tengan propiedades ventajosas en comparación con alquidos producidos a partir de diácidos C4. La patente también explica con detalle (en la página 7, líneas 2 a 11) por qué es importante preparar alquidos con una combinación especial de *"longitud de aceite alta y peso molecular relativamente alto"* ya que esta tiene la *"influencia más fuerte sobre las propiedades del [alquido] obtenido"*. Ventajas adicionales de una gran longitud del aceite se dan en las líneas 34 de la página 7 a la línea 5 de la página 8). Así, un lector de este documento es totalmente disuadido de preparar alquidos con una longitud del aceite menor del valor mínimo 80 dado en este documento. No se indica que los aductos descritos y preparados en esta solicitud de patente tengan ningún impacto ventajoso sobre las propiedades de amarilleamiento. En efecto, este documento enseña (en las líneas 14 a 16 de la página 15) que es importante controlar (disminuir) la funcionalidad media de índice de amina por debajo de aproximadamente 0,2 "para reducir considerablemente el amarilleamiento", lo que implica intensamente que los alquidos descritos de otro modo se amarillearían hasta un alto grado. Así, un lector experto tendría toda la razón para creer que los alquidos preparados a partir de cualquiera de los diácidos preferidos listados anteriormente (incluyendo el ácido itacónico) exhibirían un amarilleamiento significativo. Alguien que quisiera resolver el problema de proporcionar alquidos que tuvieran amarilleamiento reducido no consultaría este documento o estaría disuadido de usar ácido itacónico para preparar tales alquidos. Así, un lector es persuadido de preparar alquidos de la presente invención que se elaboren a partir de diácidos C5 a C6 y tengan una longitud del aceite corta inferior a 80 y no tendría razón para esperar que tales alquidos se amarillearan hasta un nivel más reducido que otros alquidos. Tampoco hay motivo para que un lector de este documento combine los alquidos descritos con un diácido C5 o C6 (tal como ácido itacónico) adicional como un diluyente. No se esperaría que tales combinaciones también exhibieran un amarilleamiento reducido.

El documento CN101880379 describe aductos de anhídrido maleico de alquido que contiene colofonia, emulsionados al neutralizar resina alquídica en forma de aducto y curar autooxidativamente. Los aductos de anhídrido maleico no se esterifican adicionalmente, y los itaconatos no se mencionan en absoluto.

El documento JP56088425 describe secar aceites y/o ácidos grasos que se hacen reaccionar con polioliol y aductos de colofonia-anhídrido maleico. Los alquidos resultantes se emulsionan en un disolvente apolar (como benceno) y el disolvente se retira posteriormente. Teóricamente, no se usan o elaboran aductos de ácido graso-maleico. No se mencionan los itaconatos.

El documento GB1026878 describe productos de reacción monoalcohólicos de aductos procedentes de ácidos grasos o aceites con ácidos carboxílicos olefínicos. Se pueden añadir pequeñas cantidades de colofonia. Un ejemplo describe la esterificación del producto de reacción de anhídrido maleico y aceite de linaza con ciclohexanol seguido por la adición de agua y trietilamina. El índice de acidez se redujo hasta 60-65 mg de KOH / g y aunque los aductos de anhídrido se hacían reaccionar hasta un gran nivel, el peso molecular no se incrementaba. El producto resultante daba películas resistentes al agua, duras y brillantes al secar al aire en presencia de nafenato de cobalto.

El uso de taloil crudo como materia prima para resinas alquídicas es descrito por Suárez, P.A.Z y cols. (2008 E-Polymers, art. n° 58 1). Resinas alquídicas basadas en taloil que contienen 40% de colofonia se hacen reaccionar con anhídrido maleico y a continuación se poliesterifican. Las preparaciones descritas usan solamente una cantidad insignificante de anhídrido maleico (0,7%).

"Self-emulsifying binders for waterborne coatings - Synthesis and characteristics of maleated alkyd resins" (Journal of Applied Polymer Science, 5 de enero de 2011, vol. 119 (1), pp 209-218, Heiskanen, N. y cols.) describe alquidos al agua basados en aductos con maleato de ácidos grasos de taloil (también denominados en la presente memoria TOFA), que se hacen reaccionar a baja temperatura con alquidos convencionales. El aducto no se usa para el incremento del peso molecular y se crean altos índices de acidez de  $> 80$  mg de KOH/g. La colofonia no se menciona como un componente de la resina.

El documento GB1358725 (Dainippon Toryo) describe una dispersión de partículas de polímero sintético de un tamaño de 0,1 a 10 micras en un líquido orgánico. El polímero es un copolímero de bloques o injerto de (a) una resina alquídica de Mn de 500 a 10.000 modificada con ácido graso insaturado, (b) acrilonitrilo y (c) al menos otro comonomero. La relación en peso de (a) a (b) + (c) es de 80 / 20 a 70 / 30. El líquido orgánico disuelve el acrilonitrilo (b) pero no disuelve el copolímero formado a partir de (a), (b) y (c). Este documento describe dispersiones no acuosas de alquidos modificados con acrilonitrilo. El uso de un dispersante líquido orgánico da como resultado una resina alquídica que contiene una cantidad significativa de compuestos orgánicos volátiles. Esto se confirma mediante los ejemplos ya que el Ejemplo 1 describe en una primera fase un barniz de resina alquídica preparado mediante condensación de aceite de soja, anhídrido ftálico, glicerina y etilenglicol en una solución de alcohol mineral que contiene 70% de componentes no volátiles (se puede inferir que 30% de los componentes minerales son volátiles). El barniz se modifica con 400 partes de metacrilato de metilo, 100 partes de estireno y 7 partes de

peróxido de benzoílo en una segunda fase para formar una resina alquídica más tarde copolimerizada con acrilonitrilo. Se realizan modificaciones similares en el alquido de la primera fase del Ejemplo 1 para preparar los Ejemplos 2 a 4 restantes. Todos los alquidos ejemplificados contienen cantidades significativamente altas de VOC. El acrilonitrilo es reactivo como un monómero para una reacción de poliadición, y no reacciona como dienófilo. El uso de acrilonitrilo también puede ser indeseable para el medioambiente por otras razones. Dianippon persuade de preparar alquidos de bajo VOC o el uso de una reacción de cicloadición para prepararlos.

Los alquidos de la técnica anterior descritos anteriormente son principalmente aductos de maleato y colofonia, que se preparan principalmente para aplicaciones de horneado (p. ej. electrorrevestimiento). Estos alquidos tienen un alto índice de acidez (al menos 60 mg de KOH / g) ya que el anhídrido maleico en forma de aducto principalmente no se esterifica, sino que se usa para neutralización y emulsificación. La técnica anterior no sugiere que se pudieran preparar alquidos de secado al aire con amarilleamiento reducido, bajo índice de acidez y longitud del aceite corta al esterificar aductos de diácidos C5 a C6 insaturados en ácido graso y/o colofonia.

Por lo tanto, generalmente, según la presente invención se proporciona una composición de bajo VOC que comprende una resina alquídica insaturada obtenida y/u obtenible mediante reacción en un procedimiento (I) entre los siguientes componentes:

(A) Componente Opcional A que comprende de 0 a 30%, preferiblemente de 1 a 30% en peso de colofonia natural, comprendiendo la colofonia de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> (que comprende opcionalmente al menos dos, preferiblemente tres, anillos condensados) capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno (tal como ácido abiético, ácido palústrico, ácido levopimárico y/o ácido sandaracopimárico, derivados y/o isómeros de los mismos);

(B) Componente B que comprende de 25 a 80% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos uno, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados conjugados;

(C) Componente Opcional C que comprende de 1 a 30% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado (preferiblemente un diácido C5), un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo, que es reactivo como dienófilo y/o enófilo con el Componente B y/o el Componente A cuando esté presente;

(D) Componente D que comprende de 1 a 40%, preferiblemente de 1 a 30%, en peso de al menos un alcohol polihidroxilado;

(E) Componente Opcional E que comprende al menos un monómero distinto a cualquiera de los Componentes A a D

siendo 100% el total de Componentes A a E;

para obtener una resina alquídica y a continuación

(II) en una etapa de combinación opcional, añadir el Componente C a la resina alquídica obtenida de la etapa (I) para formar una mezcla con la misma; estando presente el Componente C en una cantidad de 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes de los monómeros (A) a (E) anteriores

donde

el Componente C se usa al menos como un monómero en el procedimiento (I) y/o como un diluyente en la etapa de combinación (II);

donde la resina alquídica obtenida del procedimiento (I)

(i) tiene un índice de acidez de no más de 50, preferiblemente menos de 30 mg de KOH por g de la resina alquídica sólida (obtenida como se describe anteriormente);

(ii) tiene un peso molecular medio en número (Mn) de al menos 1.200 g/mol, preferiblemente 1.500 g/mol; y

(iii) opcionalmente tiene una longitud del aceite menor de 80 y en el caso de que el Componente C se use como un monómero en el procedimiento (I), la resina alquídica tiene una longitud del aceite menor de 80; y

5 (iv) opcionalmente, tiene un contenido renovable (según se define en la presente memoria) de al menos 50%, preferiblemente al menos 80%, más preferiblemente al menos 90%, por ejemplo 100% en peso de componentes (A) a (E) cuando estén presentes;

donde un bajo VOC indica que la cantidad total de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 250°C (compuestos orgánicos volátiles o VOC) que pueden estar presentes en la composición es menor de 100 g / l.

10 Se puede observar que aunque el Componente C sea un elemento esencial de las composiciones de la presente invención, se puede introducir como un monómero para preparar las resinas alquídicas y/o al combinar el Componente C con la resina alquídica, en cuyo caso el uso del Componente C como un monómero para preparar la resina alquídica es opcional.

15 Generalmente, un aspecto adicional de la invención proporciona una resina alquídica preparada como se describe en la presente memoria, donde el monómero Componente C no es opcional y preferiblemente la resina alquídica tiene una longitud del aceite menor de 80.

20 La cantidad total de VOC (según se define anteriormente) que puede comprender cualquiera de los componentes (A) a (E) se mantiene idealmente tan baja como sea posible ya que esto hace mucho más fácil asegurar que las resinas alquídicas insaturadas de la invención obtenidas a partir de estos componentes también tengan un bajo contenido de VOC. Preferiblemente, la cantidad total de VOC presente en los componentes (A) a (E) no es mayor de 10%, más preferiblemente no mayor de 5%, lo más preferiblemente no mayor de 2%, por ejemplo no mayor de 1% en peso total de los componentes (A) a (E). Útilmente, los componentes (A) a (E) tienen menos de 100 g / l de VOC, más útilmente están sustancialmente libres de, lo más útilmente completamente libres de VOC.

25 Las resinas alquídicas insaturadas preferidas de la invención comprenden menos de 20%, más preferiblemente menos de 10% en peso de acrilonitrilo (y/o unidades repetidas basadas en un monómero de acrilonitrilo) sobre el peso total de componentes (A) a (E), lo más preferiblemente están sustancialmente libres de acrilonitrilo.

30 Se puede observar a partir de la descripción que las resinas alquídicas de la invención son diferentes de resinas que tienen un índice de acidez de 15 y un peso molecular medio de 2.300 obtenidas mediante la reacción de condensación de aceite de soja, anhídrido ftálico, glicerina y etilenglicol (tales como las descritas en el Ejemplo 1 del documento GB1358725) y también son diferentes de resinas que tienen un índice de acidez de < 16 mg KOH / g y un Mn de 1.802 g / mol obtenidas al calentar aceite de tung, ácido graso de taloil, anhídrido maleico y glicerol (tales como las descritas en los Ejemplos 1 y 2 del documento WO2008-101722) y tales resinas de la técnica anterior no forman parte de la presente invención.

35 Será evidente que los porcentajes en peso de los Componentes (A) a (E) cuando estén presentes totalizan 100% y las cantidades de cada uno dadas en la presente memoria se calculan como una proporción de la cantidad total de estos componentes monómeros (A) a (E) que es 100%. Así, la presencia de cualesquiera otros ingredientes en la resina alquídica o la composición (p. ej. tensioactivo) no afecta a estos valores porcentuales. Por ejemplo, cuando el Componente C se añade en la etapa de combinación (II) como un diluyente para formar una mezcla con la resina alquídica, las cantidades en las que se puede añadir el Componente C pueden corresponder a valores en peso absolutos equivalentes a los diversos intervalos porcentuales dados en la presente memoria para el Componente C cuando se añade como un monómero en el procedimiento (II). Se apreciará que las cantidades de Componente C presentes como un diluyente no serán entonces los porcentajes sino que se expresarán como partes en peso correspondientes de Componente C con respecto a 100 partes en peso de los monómeros totales (totalizando los monómeros Componente (A) a (E) 100% - incluyendo, cuando esté presente, cualquier Componente (C) usado como monómero en el procedimiento (I)). Cuando el Componente C se usa como un monómero y como un diluyente, el Componente C puede ser igual o diferente, preferiblemente igual.

40 VOC indica compuestos orgánicos volátiles (VOC) que tienen una alta presión de vapor bajo condiciones estándar, siendo preferiblemente los compuestos con un punto de ebullición de 50 a 250°C. El término "bajo VOC", según se usa en la presente memoria, indica que la cantidad de VOC presente en una composición líquida, una resina y/o un componente de las mismas es menor de 100 g / l, preferiblemente < 50 g / l (los mismos valores por kg si es un material sólido).

45 Las resinas alquídicas de la invención se pueden preparar, por ejemplo, en un disolvente, en un medio acuoso (p. ej. como una emulsión al agua (WB)) o como un sólido (p. ej. para formar una composición en polvo). Las resinas preferidas son al disolvente o al agua, más preferiblemente WB. Las resinas WB de la invención se pueden emulsionar por medios convencionales. Las resinas alquídicas de la invención se pueden curar mediante catalizadores estándar.

Si la resina alquídica es al agua se puede preparar en presencia de un medio acuoso, que comprende preferiblemente al menos un tensioactivo.

5 Cuando la resina de la invención se emulsiona en agua, el procedimiento y los tensioactivos que se pueden usar son muy conocidos para los expertos en la técnica. Preferiblemente, se usa una mezcla de tensioactivos, más preferiblemente una combinación de sistemas tensioactivos aniónicos y no iónicos. El tensioactivo se puede añadir como un ingrediente separado que no es parte de los Componentes A a E, y/o uno o más de los Componentes A a E pueden tener grupos funcionales adecuados en los mismos para ayudar a la dispersión en agua, en cuyo caso puede no ser necesario (o alternativamente una cantidad reducida de) tensioactivo separado para obtener una emulsión estable.

15 Ejemplos de sistemas tensioactivos que se pueden usar para emulsionar resinas alquídicas se describen en el documento US2003-144397 (ICI) y en "Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins" de Jan W. Gooch, Springer, primera edición 1 de diciembre de 2001 (ISBN 0306467178) y los contenidos de ambos se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

20 Las resinas alquídicas de la invención tienen una longitud del aceite de menos de 80. Según se usa en la presente memoria, "longitud del aceite" se define como el número de gramos de aceite usados para producir 100 g de la resina alquídica. En este contexto, "aceite" significa todo líquido hidrófobo (es decir, un material sustancialmente inmiscible con agua bajo condiciones estándar que también sea líquido bajo condiciones estándar) que comprenda cualquiera de los Componentes (A) a (E) de la presente memoria en todo o en parte y así los aceites pueden comprender mezclas o un solo componente. Por ejemplo, los aceites (tales como aceite de caléndula, aceite de algodón, aceite de ricino deshidratado, aceite de ácido graso, aceite de pescado, aceite de linaza, aceite de cártamo, aceite de soja, aceite de girasol, taloil, aceite de tung y/o mezclas de los mismos) pueden comprender el total o una parte principal de los Componentes (A) y/o (B) descritos en la presente memoria. En composiciones combinadas de la invención, se pueden usar alquidos con una longitud del aceite mayor de o igual a 80, aunque las composiciones con estos alquidos de gran longitud del aceite no se prefieren. En una realización más preferida de las composiciones y/o los alquidos de la invención, la longitud del aceite de las resinas alquídicas es menor de o igual a 78, lo más preferiblemente es de 60 a 78, por ejemplo es de 65 a 78.

30 Opcionalmente, los alquidos de longitud del aceite corta de la invención pueden tener una viscosidad de 500 Pa.s o más cuando se miden con un contenido de sólidos de 100% a 23°C. Se apreciará que las emulsiones de los alquidos de la invención (p. ej. como las descritas en los ejemplos de la presente memoria) tendrán habitualmente una viscosidad que es mucho menor que la resina sólida.

35 Las resinas alquídicas preferidas de la invención comprenden al menos 55%, más preferiblemente al menos 65%, lo más preferiblemente al menos 80%, por ejemplo al menos 95% (p. ej. aproximadamente 100%) en peso de componentes obtenidos de una fuente biorrenovable (es decir, con base biológica no fósil).

40 Generalmente, un aspecto alternativo de la invención proporciona resinas alquídicas que se obtienen y/o son obtenibles de una polimerización por cicloadición de los siguientes componentes:

- (A) de 1 a 30% en peso de una colofonia obtenida de taloil y que comprende al menos 50% en peso de colofonia (preferiblemente de 50 a 75% en peso de colofonia) de ácido abiético, derivados y/o isómeros);
- 45 (B) (i) de 1 a 40%, preferiblemente de 1 a 30% en peso de un aceite seleccionado de aceite de tung, aceite de caléndula, aceite de linaza y/o aceites que comprenden ésteres glicéricos de ácidos grasos y (ii) opcionalmente de 25 a 80% en peso de un ácido graso adicional y/o un aceite no del grupo (B)(i) con tal de que la cantidad total de componente B sea al menos 25% en peso. Preferiblemente, el Componente B se selecciona de TOFA, ácido graso de soja, ácido graso de aceite de linaza y/o ácidos grasos conjugados tales como ácido graso de aceite de ricino deshidratado, más preferiblemente es TOFA;
- 50 (C) de 1 a 30% en peso de ácido pentenodioico o anhídridos del mismo, preferiblemente seleccionados de ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ésteres de los mismos y/o anhídridos de los mismos, más preferiblemente ácido citracónico, ácido itacónico y/o anhídridos de los mismos; y
- (D) de 1 a 40% en peso de al menos un poliol seleccionado de glicerol, isosórbido, manitol, pentaeritritol, sorbitol y/o mezclas de los mismos, más preferiblemente glicerol y/o pentaeritritol. Útilmente, de una fuente biorrenovable.

55 En cualquiera de los procedimientos de la invención que se describen en la presente, se prefiere que el aceite usado para producir los alquidos de la invención esté presente en una cantidad total de menos de 80 g de aceite por 100 g

del alquido producido, más preferiblemente menos de 78 g de aceite por 100 g de alquido, lo más preferiblemente es de 60 a 78 g de aceite por 100 g de alquido, por ejemplo es de 65 a 78 g de aceite por 100 g de alquido.

5 Se apreciará que algunos o todos los Componentes (A) a (E) se pueden añadir como ingredientes separados y/o en una o más mezclas de dos o más de los Componentes (A) a (E). Por ejemplo, muchas colofonias comunes se derivan de ácidos grasos de taloil (TOFA) y así a menudo se venden con algunos TOFA u otros ácidos grasos o aceites presentes como una impureza. Tales colofonias comprenderán así algún Componente A (p. ej. ácido abiético de colofonia) y algún Componente B (p. ej. TOFA). Por ejemplo, actualmente, los productos de colofonia comerciales existen con un contenido de TOFA de hasta 27% en peso del producto. Muchos ácidos grasos disponibles comercialmente también son mezclas y, por ejemplo pueden incluir otros ingredientes tales como ácidos grasos saturados (no parte del Componente B) así como los ácidos grasos insaturados que comprenden el Componente B.

15 Así, los ingredientes realmente usados en la práctica para elaborar la resina alquídica en el Procedimiento (I) pueden no tener una correspondencia de uno a uno con cada uno de los Componentes (A) a (E) separados. De forma similar, el peso de tales ingredientes puede no corresponder precisamente con los porcentajes dados para los Componentes (A) a (E). Sin embargo, incluso si se añaden como partes de diversas mezclas, esto no afectará a cómo se calculan los porcentajes o las cantidades de los Componentes (A) a (E) y si es necesario la fracción de cualquier ingrediente que comprenda cada uno de los Componentes (A) a (E) se puede determinar fácilmente mediante técnicas analíticas adecuadas muy conocidas por los expertos en la especialidad.

20 En una realización conveniente, la resina alquídica de la invención es un aducto de aceite de tung, colofonia, ácido citracónico, un poliol con base biológica y cualquier ácido graso restante.

25 En otra realización útil, la resina alquídica de la invención es un producto de esterificación de colofonia, al menos un ácido graso y/o aceite, al menos un poliol y al menos uno de ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y/o mezclas de los mismos.

30 Las resinas alquídicas de la invención se pueden preparar en dos rutas alternativas, los llamados procedimientos 'normal' e 'inverso' que se describen en la presente memoria y en las reivindicaciones. Los Componentes A a E pueden ser como se describen en la presente memoria.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un primer procedimiento para elaborar una composición alquídica de la invención según se describe en la presente memoria, que comprende las etapas de:

35 (1) hacer ciclorreaccionar en una primera etapa (de cicloadición) un Componente (C) (p. ej. ácido itacónico) con al menos uno del Componente (A) opcional (p. ej. colofonia) y/o el Componente (B) opcional (p. ej. ácido graso) en una reacción de cicloadición para formar un aducto alquídico opcionalmente con funcionalidad ácido, produciéndose opcionalmente la primera etapa en presencia de los Componentes D y/o E que pueden o también pueden sufrir cicloadición;

(2) esterificar en una segunda etapa (de esterificación) opcional el aducto procedente de la primera etapa con:

40 (i) un Componente (D1), un poliol (que puede ser igual o diferente al Componente (D) si está presente en la primera etapa) y

(ii) opcionalmente un Componente (B1), un ácido graso (que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa).

45 Un aspecto adicional de la invención proporciona un segundo procedimiento para elaborar una composición alquídica de la invención según se describe en la presente memoria, que comprende las etapas de:

(1) esterificar en una primera etapa el Componente (D) (poliol) con al menos uno del Componente (A) opcional (p. ej. colofonia) y/o el Componente opcional (B) (p. ej. ácido graso) en una reacción de esterificación para formar un aducto alquídico opcionalmente con funcionalidad hidroxilo;

50 (2) hacer ciclorreaccionar en una segunda etapa (de cicloadición) el aducto esterificado procedente de la primera etapa con:

(i) un Componente (C) (p. ej. ácido itacónico); y

(ii) opcionalmente un Componente (B1), un ácido graso (que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa);

(3) opcionalmente en una tercera etapa esterificar adicionalmente el aducto procedente de la segunda etapa con un aducto alquídico con funcionalidad hidroxilo adicional preparado según se describe en y/o a partir de la primera etapa; y

5 (4) opcionalmente en una etapa adicional combinar la resina alquídica obtenida a partir de la segunda etapa (y/o la tercera etapa si está presente) con el Componente (C) como un diluyente.

El segundo procedimiento de la invención también se puede denominar en la presente memoria el procedimiento inverso (ya que la secuencia de etapas se ha invertido con respecto a las del primer procedimiento que también se puede denominar informalmente en la presente memoria el procedimiento "normal").

10 Opcionalmente, la primera etapa del procedimiento inverso se puede producir en presencia de Componente C y/o E que también puede sufrir o no esterificación.

15 Así, generalmente según la presente invención, se proporciona un procedimiento para elaborar una resina alquídica de la invención o una composición de resina alquídica de la invención, comprendiendo el procedimiento una etapa de cicloadición y una etapa de esterificación, realizándose estas etapas en cualquier orden, donde:

(1) la etapa de cicloadición comprende hacer ciclorreaccionar

el Componente (C) que es reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{5-6}$  etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo

con al menos un componente reactivo con dienófilos y/o enófilos seleccionado de:

20 el Componente (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo  $C_{15-25}$  capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o

el Componente (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{12-60}$  lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; y/o

25 un aducto alquídico formado al hacer reaccionar el Componente (D) que comprende un poliol con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B); y

(2) la etapa de esterificación que comprende hacer reaccionar

al menos un componente con funcionalidad ácido seleccionado de;

30 un aducto de alquídico con funcionalidad ácido formado al hacer reaccionar un Componente (D) con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B);

un Componente (A); y/o

un Componente (B); con

al menos un componente con funcionalidad hidroxilo seleccionado de;

35 un aducto alquídico con funcionalidad hidroxilo formado al hacer reaccionar un Componente (D) con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B); y

un Componente D; donde

al menos un Componente (B) está presente en las etapas de esterificación y/o cicloadición; y

al menos un Componente (D) está presente en las etapas de esterificación y/o cicloadición; y donde



el producto procedente de la etapa de cicloadición se usa como un componente en una etapa de esterificación posterior (procedimiento normal); o

el producto procedente de la etapa de esterificación se usa como un componente en una etapa de cicloadición posterior (procedimiento inverso).

5 El procedimiento normal de la invención puede comprender así las etapas de:

(1) hacer ciclorreaccionar en una primera etapa (de cicloadición)

- (i) el Componente (C) que es reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{5-6}$  etilénicamente insaturado, un éster de mismo y/o un anhídrido del mismo, con al menos uno de
- 10 (ii) el Componente (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo  $C_{15-25}$  capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o
- (iii) el Componente (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{12-60}$  lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;
- 15 (es decir donde están presentes al menos uno de (ii) el Componente (A) y/o (iii) el Componente (B));
- para formar, a través de una reacción de cicloadición, un aducto alquídico que opcionalmente tiene funcionalidad ácido; seguido por

20 (2) esterificar en una segunda etapa (de esterificación) el aducto alquídico procedente de la primera etapa con al menos uno de:

- (i) un Componente (D) que comprende un poliol; y/o
- (ii) un aducto alquídico adicional preparado análogamente a como se describe en la primera etapa, opcionalmente de tal modo que el aducto alquídico adicional tenga funcionalidad hidroxil; y/o
- 25 (iii) un Componente opcional (B1) que es un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{12-60}$  lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa;
- (es decir donde están presentes al menos uno del (i) Componente (D) y/o (ii) el aducto alquídico adicional);
- para formar una resina alquídica;

30 Un procedimiento inverso de la presente invención puede comprender así las etapas de:

(1) esterificar en una primera etapa un Componente (D) que comprende un poliol con al menos uno de

- (i) un Componente (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo  $C_{15-25}$  capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o
- 35 (ii) un Componente (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{12-60}$  lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;
- (es decir donde están presentes al menos uno del (ii) Componente (A) y/o (iii) el Componente (B))

para formar, a través de una reacción de esterificación, un aducto alquídico que opcionalmente tiene funcionalidad hidroxil; seguido por

(2) hacer ciclorreaccionar en una segunda etapa (de cicloadición) el aducto esterificado procedente de la primera etapa con:

- 5 (i) un Componente (C) reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbodicarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo; y
- 10 (ii) opcionalmente un Componente (B1) que comprende un ácido hidrocarbodicarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa

para formar una resina alquídica.

Se apreciará que para obtener una resina alquídica de la invención al menos un Componente (B) y/o (B1) están presentes en al menos una de las etapas de los procedimientos normal e inverso de la invención.

15 Opcionalmente, la etapa de cicloadición se produce en presencia de:

Un Componente D1 que comprende un poliol que puede ser igual o diferente al Componente (D) si se usa en la etapa de esterificación y/o

Un Componente E que es otro monómero que no es ninguno de los Componentes A a D.

20 Opcionalmente, los Componentes D1 y/o E pueden sufrir o no opcionalmente cicloadición si están presentes durante esta etapa.

25 Los procedimientos descritos anteriormente (incluyendo los procedimientos normal e inverso) pueden comprender una etapa adicional de combinar la resina alquídica obtenida a partir del procedimiento con un diluyente del Componente (C1) que comprende un ácido hidrocarbodicarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo que puede ser igual o diferente al Componente (C) en las etapas previas.

30 Preferiblemente, cualquier procedimiento de la invención se usa para preparar una composición alquídica acuosa, en cuyo caso los procedimientos pueden comprender una etapa (de emulsificación) adicional que comprende opcionalmente añadir un tensioactivo adecuado a la mezcla de reacción. La emulsificación se puede producir simultáneamente con cualquiera de las etapas descritas anteriormente para los procedimientos primero y segundo, o secuencialmente con cualquiera después de sus primeras etapas o alternativamente después de sus segundas etapas.

35 Así, en diversas realizaciones preferidas de la invención, el Componente C (p. ej. ácido itacónico) se puede injertar en la colofonia (A) pero también en el aceite y/o el ácido graso (B), dependiendo de la presencia de dobles enlaces conjugados en estos componentes.

40 Opcionalmente, se puede usar un monómero E adicional como un reactante en cualquiera de las etapas previas de cualquier procedimiento.

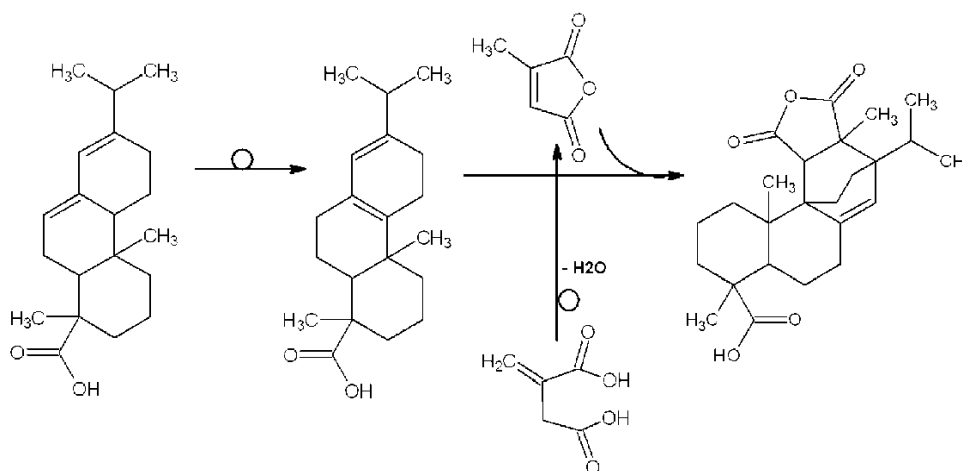
Las etapas de cualquier procedimiento pueden ser secuenciales o simultáneas y/o pueden estar en el mismo recipiente de reaccionantes.

45 Preferiblemente, en el primer procedimiento de la invención la cicloadición de la primera etapa se selecciona de una reacción de Diels-Alder o eno, más preferiblemente una reacción de Diels-Alder. Cuando la primera etapa incluye un Componente (B) que comprende aceite de linaza, la primera etapa puede comprender una reacción de eno al menos en parte.

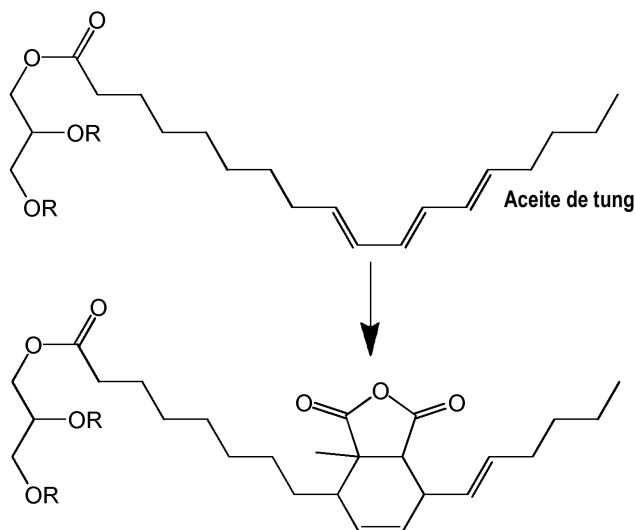
50 Opcionalmente, el aducto de la invención formado en la primera etapa del primer o segundo procedimiento a partir de los Componentes (A) y (C) y opcionalmente (B) y (D) es un ácido que se puede esterificar en una etapa adicional con un Componente (D1) que comprende un poliol según se describe en el Componente (D) que puede estar presente en cantidades iguales o diferentes a las dadas para la primera etapa. Preferiblemente, el Componente (D1) es un alcohol polihidroxilado con dos o más grupos hidroxilo, más preferiblemente seleccionado de glicerol, isosórbido, pentaeritritol y/o sorbitol. Opcionalmente, el Componente (B1) (ácido graso) se puede añadir durante esta

segunda etapa además y/o en lugar del Componente (B) añadido en la primera etapa, también en cantidades iguales o diferentes a las dadas para el Componente (B) en la primera etapa.

- 5 Sin querer limitarse por ningún mecanismo, el solicitante cree que una posible ruta sintética no limitativa para una realización de la primera etapa del primer procedimiento de la invención se puede mostrar esquemáticamente posteriormente. En esta realización, se usa anhídrido citracónico (derivado de ácido itacónico) para preparar un aducto de Diels Alder con el ácido abiético y la colofonia. Se muestran posteriormente tres fases del posible mecanismo. En primer lugar, se cree que el ácido abiético se isomeriza hasta ácido levopimárico, a continuación, se cree que el ácido itacónico se convierte en anhídrido citracónico (a través de anhídrido itacónico que se isomeriza) y finalmente se cree que el ácido levopimárico y el anhídrido citracónico sufren reacción de Diels Alder para formar el aducto mostrado.
- 10



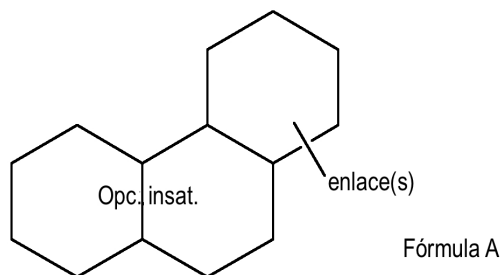
- 15 Otro posible mecanismo para una realización del procedimiento de la invención se muestra esquemáticamente posteriormente, en el que se cree que el ácido itacónico sufre adición de Diels Alder hasta un ácido graso a partir de aceite de tung (a través de anhídrido citracónico). En las fórmulas posteriores, R indica cualquier sustituyente adecuado tal como residuos de ácido graso.



- 20 Las ventajas de usar una reacción de Diels Alder para injertar monómeros en una resina de poliéster autooxidable se describen en el documento WO 2008-101722 desde la línea 7 de la página 4 hasta la línea 13 de la página 7 (y este pasaje se incorpora de ese modo en la presente memoria mediante referencia).

Componente (A) (p. ej. colofonia)

5 El término "colofonia" se refiere a una mezcla química aislada de diversas fuentes naturales, típicamente "taloil" que es un subproducto de reducir a pasta papelera maderas blandas. El taloil también se puede obtener a partir de la destilación de taloil crudo (CTO). Otras fuentes incluyen colofonia de goma (comúnmente encontrada en Portugal y China). Aunque la composición de las colofonias puede variar algo según su fuente, habitualmente comprenden como un componente principal ácidos monocarboxílicos insaturados que comprenden al menos una estructura anular (tales como las que tienen al menos uno, preferiblemente dos restos ciclohidrocarbo C<sub>3-8</sub>), por ejemplo restos ciclohidrocarbo C<sub>18-30</sub> tales como los que comprenden tres anillos de seis miembros condensados tal como se representa posteriormente mediante la Fórmula A:



10 en la que

"opc. insat." indica que cualquiera de los anillos en el resto de Fórmula A puede comprender además de ninguno a tres enlaces C=C (preferiblemente dos C=C) que pueden o no estar conjugados y/o ser aromáticos y

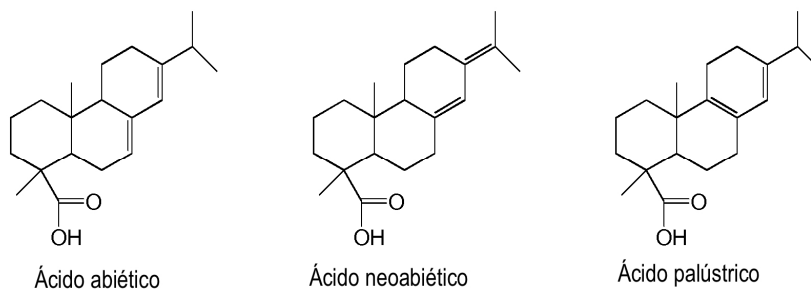
15 donde "enlace(s)" indica que el resto de Fórmula A es un radical uni- o multivalente. Se apreciará que para representar los ácidos de interés el resto de Fórmula A puede estar sustituido adicionalmente en cualquier posición adecuada con H, uno o más grupos carboxi (preferiblemente un COOH)) y opcionalmente uno o más sustituyentes orgánicos adicionales (preferiblemente al menos un grupo hidrocarbo C<sub>1-4</sub>, más preferiblemente de uno a cuatro grupos alquilo C<sub>1-4</sub>).

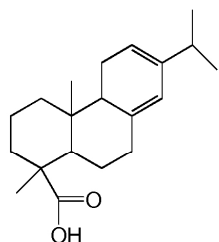
20 El monoácido cíclico insaturado más común presente en la colofonia es el ácido abiético (C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH peso molecular 302) (ácido abieta-7,13-dien-18-oico o ácido 13-isopropilpodocarpa-7,13-dien-15-oico) (estructura mostrada posteriormente) que constituye de 25% a 60% de la mayoría de los taloils.

25 Otros derivados y/o isómeros del ácido abiético comúnmente presentes en la colofonia en algún grado incluyen ácido neoabiético, ácido deshidroabiético, ácido palústrico y ácido levopimárico. Típicamente, de aproximadamente 50 a 70% de los diferentes ácidos presentes en la colofonia puede (si es necesario después de la isomerización) reaccionar en una reacción de Diels Alder.

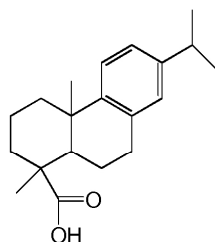
30 Colofonias típicas comprenden los siguientes ácidos específicos en diversas proporciones dependiendo de la fuente de colofonia más hasta 10% en peso de colofonia de otros componentes diferentes comúnmente denominados "no esterificables" (tales como terpenos y similares). Por comodidad, estos ácidos se pueden dividir en los tres grupos posteriores:

Tipo abiético



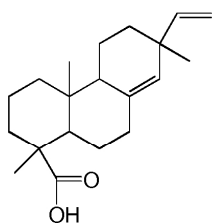


Ácido levopimárico

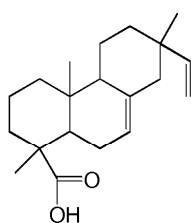


Ácido deshidroabiético

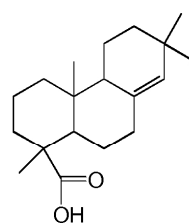
Tipo pimárico



Ácido pimárico

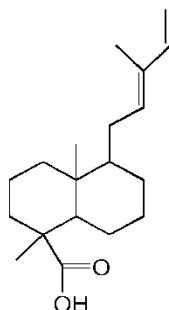


Ácido isopimárico



Ácido sandracopimárico

Tipo labdano



Ácido de labdano

Ácidos de colofonia preferidos que pueden comprender el Componente A se seleccionan del grupo que consiste en: ácido abiético, ácido palústrico, ácido levopimárico, ácido sandaracopimárico y/o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el componente reaccionable por Diels Alder de la colofonia comprende de 40 a 80% en peso de la colofonia.

Se cree que el ácido levopimárico es capaz ventajosamente de sufrir una reacción de Diels Alder y por lo tanto en una realización de la invención el Componente A comprende ácido levopimárico y componentes que pueden actuar como un precursor para el ácido levopimárico (por ejemplo, mediante isomerización u otra transformación, p. ej. bajo las condiciones de la primera etapa de la primera reacción de la invención). Tales precursores de ácido levopimárico pueden incluir, por ejemplo, ácidos abiético, palústrico y/o sandaracopimárico. Se prefieren así las colofonias que comprenden una alta proporción de ácido levopimárico y precursores del mismo. Las colofonias típicas tienen un contenido de ácido levopimárico y precursor de 50 a 70% en peso de colofonia.

Útilmente, el Componente A si está presente puede estar presente en las composiciones y/o las resinas de la invención en una cantidad de al menos 5% en peso, más útilmente al menos 8% en peso, aún más útilmente al

menos 10% en peso y lo más útilmente al menos 15% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

5 Convenientemente, el Componente A puede estar presente en las composiciones y/o las resinas de la invención en una cantidad de menos de 28% en peso, más convenientemente menos de 25% en peso, aún más convenientemente menos de 20% en peso, lo más convenientemente menos de 17% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

10 Preferiblemente, el Componente A puede estar presente en las composiciones y/o las resinas de la invención en una cantidad de 5 a 28% en peso, más preferiblemente de 8 a 25% en peso, aún más preferiblemente de 10 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 17% en peso, por ejemplo 15,5% en peso basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

Componente (B) (p. ej. aceites y ácidos grasos)

15 Se apreciará que hay una diferencia entre un ácido graso y un aceite, ambos de los cuales se pueden usar en la presente memoria como o para proporcionar el Componente B. En el contexto de definir la longitud del aceite, 'aceite' se ha usado generalmente para indicar todo líquido hidrófobo presente en los Componentes (A) a (E), sin embargo, los aceites más típicos que se usan principalmente en la presente memoria (que también se pueden denominar "aceite de ácido graso") son productos naturales no refinados (que son líquidos bajo condiciones estándar) y comprenden uno o más ácidos grasos - aunque los ácidos grasos también pueden ser ellos mismos

20 mezclas disponibles como productos naturales. Así, por ejemplo, aceite de linaza indica un producto natural, mientras que ácido grasos de aceite de linaza indica una mezcla de ácidos grasos extraídos del aceite de linaza.

25 Generalmente (a menos que el contexto dicte otra cosa), según se usa en la presente memoria, el término ácido graso indica un ácido hidrocarbocarboxílico lineal que comprende al menos un enlace etilénicamente insaturado (es decir, la insaturación está implicada en el ácido graso ya que este es necesario para el Componente B). Sin embargo, todavía pueden estar presentes en las composiciones de la invención por otras razones ácidos grasos saturados. Ácidos grasos preferidos son ácidos hidrocarbomonocarboxílicos  $C_{12-60}$  lineales que comprenden al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, más preferiblemente, los al menos dos dobles enlaces están conjugados. El término "ácido graso" también abarca precursores para ácidos grasos, es decir cualquier

30 componente que bajo las condiciones de la presente memoria se transforme y/o reaccione para formar un ácido graso.

35 El ácido graso del Componente B puede ser capaz de sufrir una reacción de Diels-Alder, en cuyo caso se prefieren mucho al menos dos dobles enlaces conjugados, o puede ser capaz de sufrir una reacción de eno en cuyo caso los dobles enlaces conjugados no son necesarios (aunque todavía se pueden preferir).

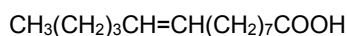
40 Para resinas alquídicas que se secan oxidativamente, se prefieren ácidos grasos insaturados o aceites que tienen un índice de yodo de al menos 100 cg / g, preferiblemente de 120 a 200 cg / g cuando puedan estar presentes dobles enlaces aislados y conjugados. Se obtienen, por ejemplo, a partir de fuentes naturales, tales como aceite de soja, aceite de pescado, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de cártamo y aceite de semillas de algodón o se originan a partir de la destilación de taloil. Ácidos grasos que tienen dobles enlaces conjugados se obtienen mediante la isomerización catalítica de ácidos grasos naturales, de aceite de tung, aceite de caléndula y/o de aceite de ricino deshidratado. El aceite conjugado se obtiene preferiblemente mediante la isomerización de ácidos grasos no conjugados y/o mediante la deshidratación de aceite de ricino. El índice de yodo se define según DIN 53 241-1

45 como el cociente de la masa  $m_I$  de yodo que se añade a los dobles enlaces olefínicos, con decoloración, de una muestra que se va a analizar y la masa  $m_B$  de esta muestra (masa del sólido en la muestra en el caso de soluciones o dispersiones); su unidad convencional es "g/(100 g)" o "cg/g". Además, se pueden usar en parte o completamente aceites saturados o ácidos grasos saturados que tengan de 10 a 22 átomos de carbono, con la condición de que no se dificulte el secado oxidativo de la resina obtenida.

50

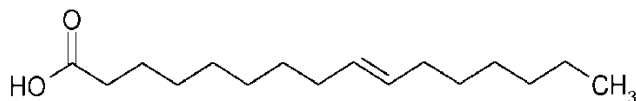
Ejemplos no limitativos adecuados de ácidos grasos y/o aceites que pueden comprender Componente B se dan posteriormente con los nombres sistemáticos y triviales:

ácido (Z)-tetradecan-9-enoico (ácido miristoleico) ( $C_{14}H_{26}O_2$ )

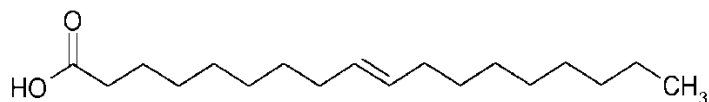


55

ácido n-hexadecan-9-enoico (ácido palmitoleico) ( $C_{16}H_{30}O_2$ )

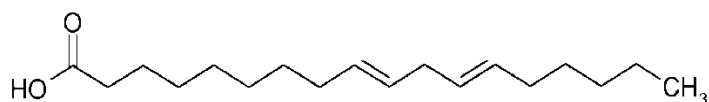


ácido n-octadecan-9-enoico o ácido (Z)-octadecan-9-enoico (ácido oleico) ( $C_{18}H_{34}O_2$ )

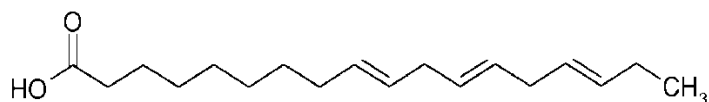


5

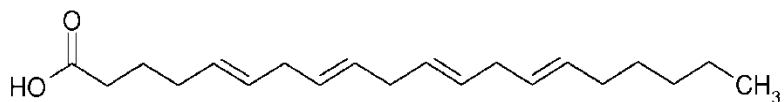
ácido n-octadecan-9,12-dienoico (ácido linoleico) o ácido Z-linoleico ( $C_{18}H_{32}O_2$ )



ácido n-octadecan-9,12,15-trienoico (ácido linolénico) ( $C_{18}H_{30}O_2$ )

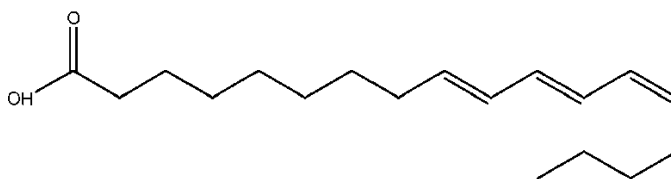


ácido n-eicosan-5,8,11,14-tetraenoico (ácido araquidónico) ( $C_{20}H_{32}O_2$ )



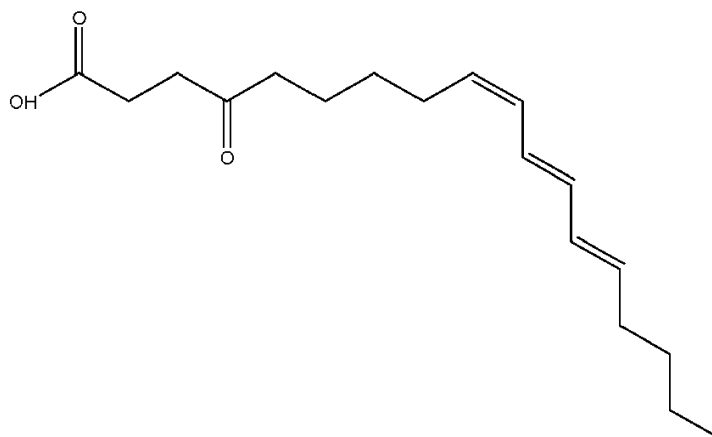
10

El ácido eleosteárico, (ELA o ácido  $\alpha$ -eleosteárico,  $C_{18}H_{30}O_2$  (ácido (9E,11E,13Z)-octadeca-9,11,13-trienoico)) es un ácido linolénico conjugado que forma de aproximadamente 60 a 80% de los ácidos grasos en el aceite de tung y el aceite de caléndula. El ELA tiene la siguiente estructura:

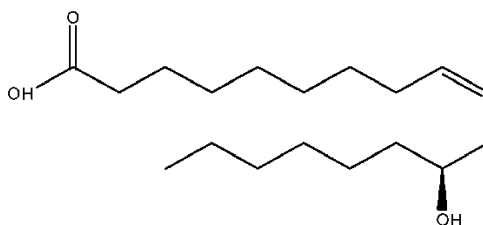


15 Isómeros de ELA incluyen ácido  $\beta$ -eleosteárico (ácido (9E,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico) y ácido  $\alpha$ -linolénico (ALA).

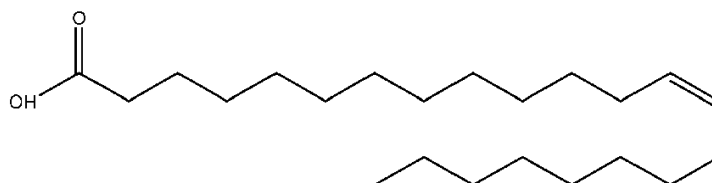
El ácido licánico,  $C_{18}H_{28}O_3$  (ácido (9Z,11E,13E)-4-oxooctadeca-9,11,13-trienoico), tiene la siguiente estructura:



El ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico o ácido (9Z,11E,13E)-4-oxooctadeca-9,11,13-trienoico) es un ácido graso  $\omega$ -9 insaturado que forma aproximadamente 90% del contenido de ácido graso en el aceite de ricino.



- 5 El ácido (Z)-docos-13-enoico (ácido erúxico)  $C_{22}H_{42}O_2$  es un ácido graso  $\omega$ -9 monoinsaturado encontrado como aproximadamente 40 a 50% del contenido de ácido graso de semillas de colza, semillas de alhelí y semillas de mostaza. El ácido erúxico también se conoce como ácido *cis*-13-docosenoico o ácido (Z)-docos-13-enoico y el isómero *trans* se conoce como ácido brasídico. El ácido erúxico tiene la estructura:



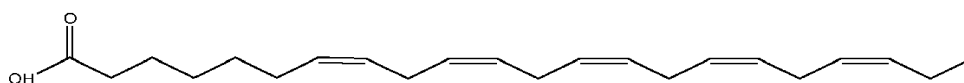
- 10 Ácido (Z)-eicosan-9-enoico (ácido gadoleico)  $C_{20}H_{38}O_2$

Ácido eicosapentaenoico (EPA) (C20)



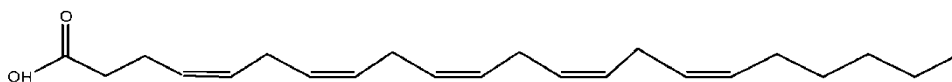
El ácido docosapentaenoico indica cualquier ácido graso 22:5 de cadena lineal. Comúnmente están disponibles dos isómeros.

- 15 El ácido 7,10,13,16,19-docosapentaenoico totalmente *cis* (o ácido 7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosan-7,10,13,16,19-pentaenoico) es un ácido graso  $\omega$ -3 con el nombre trivial ácido clupanodónico (comúnmente llamado DPA) y está disponible del aceite de foca.

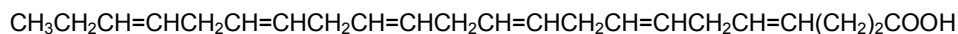


- 20 El isómero de ácido 4,7,10,13,16-docosapentaenoico totalmente *cis* es un ácido graso  $\omega$ -6 con el nombre trivial ácido de Osbond y se puede formar mediante una elongación y desaturación de ácido araquidónico.





Ácido docosahexaenoico (DHA) (C22)



Los ácidos grasos también se pueden agrupar según su grado de insaturación.

5 Los ácidos grasos monoinsaturados pueden comprender: ácidos palmitoleico, ricinoleico, oleico, miristoleico, erúcico y/o gadoleico.

10 Los ácidos grasos diinsaturados pueden comprender: ácido linoleico.

Los ácidos grasos triinsaturados pueden comprender: ácido linolénico, ácido  $\alpha$ -eleosteárico (ELA), ácido  $\beta$ -eleosteárico, ácido  $\alpha$ -linolénico (ALA) y/o ácido licánico.

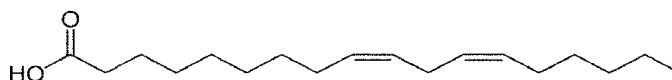
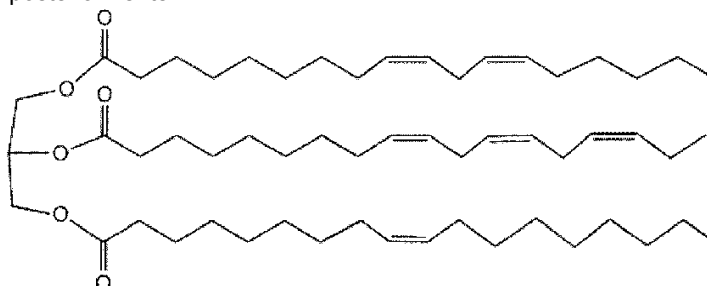
15 Los ácidos grasos tetrainsaturados pueden comprender: ácido araquidónico.

Los ácidos grasos pentainsaturados pueden comprender: ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido clupanodónico (DPA) y/o ácido de Osbond.

20 Los ácidos grasos hexainsaturados pueden comprender ácido docosahexaenoico (DHA).

Son más preferidos los ácidos grasos insaturados listados anteriormente con dos o más dobles enlaces (es decir no monoinsaturados).

25 Otras estructuras específicas de ácidos grasos adecuados (o precursores para los mismos) que pueden comprender el Componente B se dan posteriormente:



30 Los ácidos grasos (incluyendo aceites) que pueden comprender el Componente B se pueden obtener a partir de cualquier fuente adecuada, más preferiblemente una fuente no fósil renovable, lo más preferiblemente de aceite de tung, aceite de caléndula y/o aceite de linaza, por ejemplo aceite de tung.

35 Útilmente, el Componente B puede comprender al menos un ácido graso y/o se puede seleccionar del grupo que consiste en: ácido palmitoleico, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido miristoleico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido  $\alpha$ -eleosteárico (ELA), ácido  $\beta$ -eleosteárico, ácido  $\alpha$ -linolénico (ALA), ácido licánico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido clupanodónico (DPA), ácido de Osbond, ácido docosahexaenoico (DHA) y/o ésteres adecuados de los mismos (preferiblemente ésteres glicerólicos) y/o mezclas adecuadas de los mismos.

40 Más útilmente, el Componente B puede comprender al menos un ácido graso seleccionado del grupo que consiste en: ácido linoleico, ácido linolénico, ELA, ácido  $\beta$ -eleosteárico, ALA, ácido licánico, ácido araquidónico, EPA, DPA, ácido de Osbond, DHA y/o mezclas adecuadas de los mismos.

Lo más útilmente, el Componente B puede comprender al menos un ácido graso seleccionado del grupo que consiste en: ácido linoleico, ácido linolénico, ELA, ácido  $\beta$ -eleosteárico, ALA y/o mezclas adecuadas de los mismos.

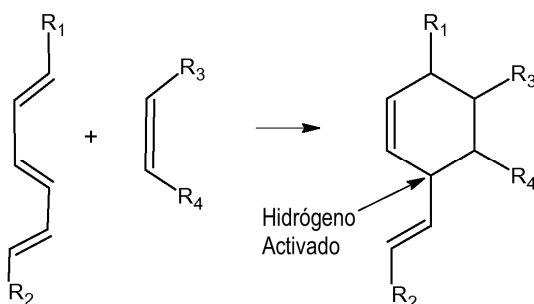
5 Otros ácidos grasos adecuados que pueden comprender Componente B (y/o B1) son cualquiera de los descritos y originados en el documento WO08-101722 línea 22 de la página 10 a línea 26 de la página 11 y este pasaje se incorpora de ese modo en la presente memoria mediante referencia.

10 Resinas particularmente ventajosas se pueden obtener cuando el Componente B comprende al menos 80% en peso seleccionado del grupo que consiste en aceites insaturados tales como aceite de soja, taloil, aceite de tung, aceite de caléndula, colofonia, aceite de girasol, aceite de ricino deshidratado, aceite de linaza, ácidos grasos correspondientes (por ejemplo, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de taloil o ácido graso de soja), ésteres correspondientes (por ejemplo ésteres de colofonia o ésteres de ácidos grasos de aceite de tung) y mezclas de los mismos. Este grupo abarca mezclas de los miembros del grupo, tales como mezclas que comprenden diversos tipos de la misma clase de compuestos (por ejemplo, aceite de soja junto con aceite de tung), mezclas que comprenden los mismos tipos de diferentes clases de compuestos (por ejemplo aceite de tung junto con ácido graso de aceite de tung), y mezclas que comprenden diversos tipos de diferentes clases de compuestos (por ejemplo, aceite de tung junto con ácido graso de soja y ésteres de colofonia). Preferiblemente, los aceites insaturados y los ácidos grasos y ésteres derivados son aceites y derivados insaturados más veces, es decir aceites, ácidos grasos o ésteres que tienen dos, tres o más dobles enlaces. Más preferiblemente, el Componente B puede comprender taloil, aceite de tung, aceite de caléndula, colofonia, aceite de girasol, aceite de ricino deshidratado, aceite de linaza, ácidos grasos correspondientes (por ejemplo, ácido graso de aceite de tung o ácido graso de soja), y ésteres correspondientes (por ejemplo, ésteres de colofonia o ésteres de ácidos grasos de aceite de tung).

25 El Componente B más preferido es ácido graso de soja y/o aceite de tung, con una resina según la invención comprendiendo preferiblemente Componente B con al menos 80% en peso de aceite de tung. Preferiblemente, el Componente B es sustancialmente aceite de tung. Por sustancialmente aceite de tung se entiende en la presente que solo están presentes cantidades menores de otros ácidos grasos en el Componente B, que comprende más de 95% en peso de aceite de tung, más preferiblemente más de 98% en peso de aceite de tung.

30 Preferiblemente, el Componente B tiene al menos un resto eleosteárico. En la presente memoria, por resto eleosteárico se entiende un resto que consiste en 3 dobles enlaces conjugados. Ejemplos de Componente B que contiene tales restos incluyen entre otros ácido eleosteárico, aceite de tung o aceite de caléndula. Estos tienen en su estructura uno o más restos eleosteáricos. Cuando el Componente B contiene un resto eleosteárico, esto es ventajoso ya que da como resultado un comportamiento de secado al aire mucho mejor que un Componente B que no contenga un resto eleosteárico. En este caso, aunque alguno de los dobles enlaces se hagan reaccionar después del injerto, se forma un hidrógeno activado que asegura el secado al aire de la resina de poliéster autooxidable injertada.

40 El aceite de tung está compuesto principalmente por ácido eleosteárico que es un ácido graso de 18 carbonos que tiene tres dobles enlaces conjugados (un esto eleosteárico). Esta estructura es ventajosa debido a que después de la reacción de Diels Alder del resto eleosteárico de, por ejemplo, aceite de tung con un diácido o anhídrido. Sin querer limitarse por ningún mecanismo, el solicitante cree que se puede formar un hidrógeno activado, según se muestra posteriormente:



45 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son un resto de aceite (cadena de ácido graso) y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son parte del diácido o anhídrido.

Útilmente, el Componente B puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de al menos 30% en peso, más útilmente al menos 35% en peso, aún más útilmente al menos 40% en peso y lo más útilmente al menos 50% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y (D1) usados para preparar la resina es 100%.

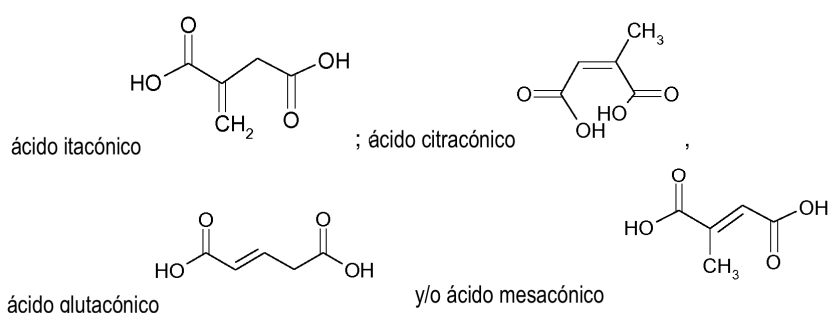
55 Convenientemente, el Componente B puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de menos de 75% en peso, más convenientemente menos de 70% en peso, aún más convenientemente menos de 65% en peso, lo más convenientemente menos de 60% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y (D1) usados para preparar la resina es 100%.

5 Preferiblemente, el Componente B puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de 30 a 75% en peso, más preferiblemente de 35 a 70% en peso, aún más preferiblemente de 40 a 65% en peso, lo más preferiblemente de 50 a 60% en peso, por ejemplo de 55 a 58% en peso, p. ej. 56,7% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y (D1) usados para preparar la resina es 100%.

Componente (C) (p. ej. ácido itacónico)

10 El Componente C es un diácido insaturado, ésteres del mismo (mono y/o diésteres) y/o anhídridos del mismo, que es reactivo como un dienófilo con los componentes A (colofonia) y/o B (ácido graso). Ácidos y derivados preferidos tienen de 5 a 6 átomos de carbono y más preferiblemente 5 átomos de carbono.

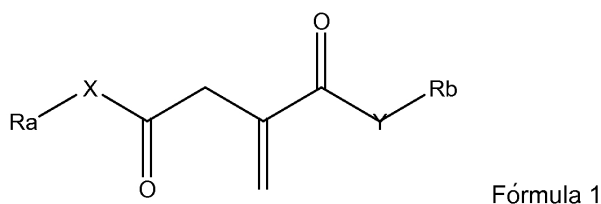
Diácidos monoinsaturados de fórmula  $C_5H_6O_4$  que pueden comprender útilmente el Componente C pueden comprender:



15 El Componente C también puede comprender útilmente los anhídridos y/o ésteres (tales como ésteres alquílicos  $C_{1-10}$ ) de los susodichos diácidos.

Más útilmente, el Componente C se selecciona de ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico y/o mezclas de los mismos.

20 Monómeros dienófilos ácidos preferidos del Componente C pueden comprender monómeros con funcionalidad itaconato que se pueden representar generalmente mediante la Fórmula 1:



25 donde Ra y Rb representan independientemente cualquier resto hidrocarbo opcionalmente sustituido (tal como cualesquiera restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos) y/o H; y X e Y representan independientemente -O- y/o -NRc-, donde Rc representa independientemente en cada caso H y/o cualquier resto hidrocarbo opcionalmente sustituido (tal como cualesquiera restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos);

con la condición de que:

30 al menos uno de Ra y X y/o Rb e Y representen juntos OH y/o cualquier grupo ácido precursor, esto es un grupo que genera fácilmente un grupo ácido bajo las condiciones de la presente memoria (tal como un grupo anhídrido).

Cuando X e Y son ambos O, la Fórmula 1 representa ácidos 2-metilidenbutanodioicos y/o mono o diésteres.

35 Cuando uno de X e Y es NRc, la Fórmula 1 representa una amida de itaconato.

Cuando uno de X o Y es O y el otro es NRc, la Fórmula 1 representa un compuesto que tiene un grupo ácido carboxílico o éster y un grupo amida.

Se apreciará que el término monómeros con funcionalidad itaconato, según se usa en la presente memoria, indica cualquier diácido, monoácido, diéster, monoéster y/o monoamida de itaconato de Fórmula 1 (según se define en la presente memoria).

- 5 Monómeros con funcionalidad itaconato preferidos son los de Fórmula 1 en la que Ra y Rb representan independientemente:

hidrocarbilo C<sub>1-30</sub> opcionalmente sustituido,

más preferiblemente alquileno C<sub>1-20</sub> (que puede comprender restos lineales, ramificados y/o cíclicos) y/o arileno C<sub>3-20</sub>;

- 10 lo más preferiblemente alquileno C<sub>1-10</sub>.

Aunque Ra y Rb pueden ser diferentes, más convenientemente representan restos idénticos.

- 15 Convenientemente, la Fórmula 1 puede representar ésteres monoalquílicos o arílicos de ácido itacónico, monoalquil o arilamidas de ácido itacónico. Más convenientemente, Ra y Rb se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en: metilo, etilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, fenilo, 2-feniletilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo y 4-hidroxibutilo. Más convenientemente, Ra y Rb se seleccionan de: metilo, etilo, n-butilo y 2-etilhexilo. Lo más convenientemente, Ra y Rb se seleccionan de metilo y etilo, por ejemplo metilo.

- 20 Útilmente, el Componente C puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de al menos 2% en peso, más útilmente al menos 5% en peso, aún más útilmente al menos 10% en peso y lo más útilmente al menos 12% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%..

- 25 Convenientemente, el Componente C puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de menos de 28% en peso, más convenientemente menos de 25% en peso, aún más convenientemente menos de 20% en peso, lo más convenientemente menos de 15% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

- 30 Preferiblemente, el Componente C puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de 2 a 28% en peso, más preferiblemente de 5 a 25% en peso, aún más preferiblemente de 10 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 12 a 15% en peso, por ejemplo de 13 a 14% en peso, p. ej. 13,4% en peso basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

- 35 En una realización de la invención, el monómero con funcionalidad itaconato puede ser un éter de itaconato de Fórmula 1 en el que al menos uno de Ra y Rb están independientemente opcionalmente sustituido por grupos hidrocarbo C<sub>1-3</sub> tales como alquilo C<sub>1-3</sub> (siendo el otro de Ra y Rb opcionalmente H), un ejemplo del cual es el itaconato de monometilo (MMI).

- 40 En otra realización de la invención, el monómero con funcionalidad itaconato puede ser un éster de itaconato de Fórmula 1 en el que al menos uno de Ra y Rb están independientemente opcionalmente sustituidos con grupos hidrocarbo C<sub>4-8</sub>, tales como alquilo C<sub>4-6</sub> (siendo el otro de Ra y Rb opcionalmente H), un ejemplo del cual es el itaconato de monobutilo (MBI).

- 45 Polioles del Componente (D)

Polioles adecuados que pueden comprender el Componente D (y/o D1) son cualquiera de los descritos y originados en el documento WO08-101722 línea 24 de la página 14 a línea 11 de la página 16 y este pasaje se incorpora de ese modo en la presente memoria mediante referencia.

- 50 El Componente D puede comprender en principio cualquier compuesto con funcionalidad hidroxil (es decir, un grupo OH) o una mezcla de compuestos con funcionalidad hidroxil con una funcionalidad de hidroxil promedio en número > 2,0. Por funcionalidad de hidroxil media en número se entiende en la presente memoria tener en cuenta que aunque la molécula de alcohol individual tenga un número discreto de grupos hidroxil, las mezclas de alcoholes tendrán típicamente una funcionalidad de hidroxil media no discreta. Por ejemplo, una molécula puede tener una funcionalidad de hidroxil de 1 y otra molécula puede tener una funcionalidad de hidroxil de 3. Esto conducirá a una
- 55 funcionalidad de hidroxil promedio en número de 2.

En una realización preferida, el Componente D tiene una funcionalidad de hidroxilo promedio en número  $\geq 2,5$ , aún más preferiblemente  $\geq 2,8$  y lo más preferiblemente  $\geq 3$ .

5 En una realización preferida, el Componente D tiene una funcionalidad de hidroxilo promedio en número de  $\leq 15$ , preferiblemente  $\leq 10$ , más preferiblemente  $\leq 8$ , aún más preferiblemente  $\leq 6$ , aún más preferiblemente  $\leq 4,5$  y lo más preferiblemente  $\leq 3,5$ , ya que esto permitirá que al menos algo del alcohol participe en la reticulación con una molécula de polímero próxima o la misma molécula de polímero.

10 El Componente D puede comprender partes alifáticas y/o partes aromáticas dependiendo de las propiedades requeridas de la resina. En una realización preferida, fue sorprendente encontrar que cuando el alcohol comprende al menos un anillo alifático, entonces la resina resultante tiende a tener una dureza incrementada.

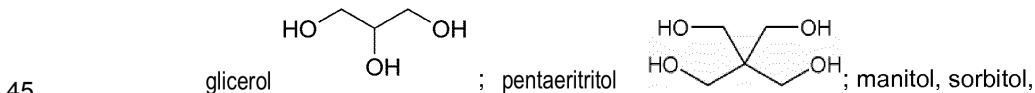
15 El Componente D puede comprender otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, uno o más grupos ácido, grupos amina, grupos urea, grupos éster, insaturaciones, etc. Sin embargo, se prefiere que el Componente D tenga sólo un número limitado de otros grupos funcionales.

20 El término poliol y/o alcohol, según se usa en la presente memoria, indica tanto alcoholes individuales (puros) como mezclas de alcoholes a menos que se indique otra cosa. Los alcoholes individuales tienen preferiblemente una funcionalidad de al menos 2 para asegurar que el alcohol no actúe como un grupo protector de extremos. El alcohol puede ser una mezcla de varios alcoholes con la misma funcionalidad o funcionalidad variable (hidroxilo y/u otros grupos funcionales).

25 En una realización preferida, al menos 50% en peso del Componente D tiene una funcionalidad de hidroxilo  $\geq 3$ , más preferiblemente  $\geq 4$ . Más preferiblemente, al menos 50% en peso del alcohol tiene tres grupos funcionales, aún más preferiblemente, al menos 50% en peso del alcohol tiene cuatro grupos funcionales. Particularmente, se encontró que era ventajoso utilizar un alcohol en el que al menos 80% en peso del alcohol tenga una funcionalidad de hidroxilo  $\geq 3$ , más preferiblemente  $\geq 4$ . Más preferiblemente, al menos 80% en peso del alcohol tiene tres grupos funcionales, aún más preferiblemente al menos 80% en peso del alcohol tiene cuatro grupos funcionales. En una realización particularmente preferida, la funcionalidad del alcohol tiene sustancialmente sólo funcionalidad hidroxilo, tal que al menos 90% en peso del alcohol tenga funcionalidad hidroxilo, o el alcohol tiene solamente (es decir 100% en peso) funcionalidad hidroxilo.

35 Preferiblemente, al menos 50% en peso del alcohol se selecciona del grupo que consiste en sorbitanos, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, isosórbido, bisfenol A hidrogenado, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, azúcares como por ejemplo celulosa, sacarosa, fructosa y similares, poligliceroles que tienen de 2 a 10 grupos OH y mezclas de los mismos. En una realización muy preferida, el alcohol consiste sustancialmente en uno o más alcoholes seleccionados del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, isosórbido, bisfenol A hidrogenado, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol. Por que consiste esencialmente en se entiende en la presente que casi todo el alcohol, tal como más de 90% en peso, más de 95% en peso o más de 98% en peso del alcohol se selecciona del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, isosórbido, bisfenol A hidrogenado, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol.

Poliolios particularmente preferidos que pueden ser útiles como Componente D se pueden seleccionar de:



isosórbido, sorbitano y/o mezclas de los mismos. Se prefiere que el poliol sea de una fuente biorrenovable.

50 Útilmente, el Componente D puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de al menos 2% en peso, más útilmente al menos 5% en peso, aún más útilmente al menos 10% en peso y lo más útilmente al menos 12% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

55 Convenientemente, el Componente D puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de menos de 28% en peso, más convenientemente menos de 25% en peso, aún más convenientemente menos de 20% en peso, lo más convenientemente menos de 15% en peso, basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

Preferiblemente, el Componente D puede estar presente en las composiciones y/o resinas de la invención en una cantidad de 2 a 28% en peso, más preferiblemente de 5 a 25% en peso, aún más preferiblemente de 10 a 20% en

peso, lo más preferiblemente de 12 a 15% en peso, por ejemplo 14,4% en peso basado en que el peso total de los componentes (A) a (D) y opcionalmente (B1) y/o (D1) usados para preparar la resina es 100%.

Hay una demanda creciente del uso de monómeros biorrenovables a fin de mejorar la sostenibilidad de las resinas usadas, por ejemplo, en aplicaciones de revestimiento. En vista de los problemas acerca del agotamiento de los recursos de combustibles fósiles o un incremento en el dióxido de carbono en el aire que plantean un problema medioambiental a escala mundial en los últimos años, los métodos para producir materias primas de estos polímeros a partir de recursos de biomasa han atraído mucha atención. Puesto que estos recursos son renovables y por lo tanto tienen una biomasa neutra para el carbono, se espera que estos métodos ganen una particular importancia en el futuro. Por lo tanto, una característica preferida de la presente invención y los aspectos descritos en la misma es que cuando se pueda los componentes usados en la presente memoria sean en la medida de lo posible biorrenovables.

Preferiblemente, al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, y especialmente 40% en peso de los componentes (A) a (D) (y opcionalmente (E)) usados para formar la resina de la invención se derivan de al menos un material biorrenovable. Los materiales biorrenovables se pueden obtener totalmente o en parte a partir de fuentes biorrenovables. Así, también se prefiere medir el contenido de carbono 14 para determinar el contenido de biorrenovabilidad de los componentes (A) a (D) (y opcionalmente (E)). El término con base biológica también se usa en la presente memoria como un sinónimo de biorrenovable (según se define en la presente memoria).

El contenido de carbono 14 (C-14) es indicativo de la edad de un material con base biológica. Se sabe en la técnica que el C-14, que tiene un periodo de semidesintegración de aproximadamente 5.700 años, se encuentra en materiales biorrenovables pero no en combustibles fósiles. Así, "materiales biorrenovables" se refiere a materiales orgánicos en los que el carbono procede de fuentes biológicas no fósiles. Ejemplos de materiales biorrenovables incluyen, pero no se limitan a, azúcares, almidones, maíces, fibras naturales, cañas de azúcar, remolachas, cítricos, plantas leñosas, materiales celulósicos, materiales lignocelulósicos, hemicelulosas, patatas, aceites vegetales, otros polisacáridos tales como pectina, quitina, levano y pululano, y una combinación de los mismos. Los niveles de C-14 se pueden determinar al medir su proceso de degradación (desintegraciones por minuto por gramo de carbono o dpm/gC) a través de recuento por centelleo de líquidos. En una realización de la presente invención, el polímero A y/o el polímero B comprenden al menos aproximadamente 1,5 dpm/gC (desintegraciones por minuto por gramo de carbono) de carbono 14, más preferiblemente al menos 2 dpm/gC, lo más preferiblemente al menos 2,5 dpm/gC, y especialmente al menos 4 dpm/gC.

Los términos 'sustituyente opcional' y/o 'opcionalmente sustituido', según se usan en la presente memoria (a menos que estén seguidos por una lista de otros sustituyentes), significan el uno o más de los siguientes grupos (o la sustitución con estos grupos): carboxi, sulfuro, formilo, hidroxilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, metilo, metoxi y/o combinaciones de los mismos. Estos grupos opcionales incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los susodichos grupos (p. ej. amino y sulfonilo si están ligados directamente entre sí representan un grupo sulfamilo). Sustituyentes opcionales preferidos comprenden: carboxi, sulfuro, hidroxilo, amino, mercapto, ciano, metilo y/o metoxi.

Los términos sinónimos 'sustituyente orgánico' y "grupo orgánico", según se usan en la presente memoria (también abreviados en la presente a "organo"), indican cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente ligado a uno o más de otros restos) que comprenda uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más de otros heteroátomos. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos organoelementales) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que son así orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto al carbono (por ejemplo grupos organotio). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativamente o adicionalmente grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tenga una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterocíclico que comprenden grupos univalentes formados al retirar un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del anillo de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tiene como miembros del anillo átomos de al menos dos elementos diferentes, en este caso siendo uno carbono). Preferiblemente, los átomos que no son de carbono en un grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y/o azufre.

El término 'grupo hidrocarbo', según se usa en la presente memoria, es un subconjunto de un grupo orgánico e indica cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente ligado a uno o más de otros restos) que consista en uno o más átomos de hidrógeno y uno o más átomos de carbono. Los grupos hidrocarbo pueden comprender uno o más de los siguientes grupos. Los grupos hidrocarbilo comprenden grupos univalentes formados al retirar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo. Los grupos hidrocarbilenos comprenden grupos divalentes formados al retirar dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo cuyas valencias libres no están envueltas en un doble enlace. Los grupos hidrocarbolideno comprenden grupos divalentes (representados por "R2C=") formados al retirar dos átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo, cuyas valencias libres están envueltas en un doble enlace; los grupos hidrocarbolidino comprenden grupos trivalentes (representados por "RC="), formados al retirar tres

átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo cuyas valencias libres están envueltas en un triple enlace. Los grupos hidrocarbo también pueden comprender cualesquiera dobles y/o triples enlaces saturados o insaturados (p. ej. alqueno, y/o alquino, respectivamente) y/o grupos aromáticos (p. ej. arilo) y cuando esté indicado pueden estar sustituidos con otros grupos funcionales.

5 Lo más preferiblemente, los grupos orgánicos comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcanóilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos; opcionalmente en combinación con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomos: oxo, tio, sulfino, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los susodichos restos que contienen carbono y/o de heteroátomo (p. ej. alcoxi y carbonilo si están directamente ligados entre sí representan un grupo alcoxycarbonilo):

15 El término 'alquilo' o su equivalente (p. ej. 'alc'), según se usa en la presente memoria, se puede reemplazar fácilmente, cuando sea apropiado y a menos que el contexto indique claramente otra cosa, por términos que abarquen cualquier otro grupo hidrocarbo tal como los descritos en la presente memoria.

20 Cualquier sustituyente, grupo o resto mencionado en la presente memoria se refiere a una especie monovalente a menos que se indique otra cosa o el contexto indique claramente otra cosa (p. ej. un resto alqueno puede comprender un grupo bivalente conectado a otros dos restos). Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en el que la cadena totalmente o en parte puede ser lineal, ramificada y/o formar un anillo (incluyendo anillos tipo espiro y/o condensados). El número total de ciertos átomos se especifica para ciertos sustituyentes, por ejemplo organo  $C_{1-m}$  significa un grupo orgánico que tiene de 1 a m átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas de la presente memoria, si no se indica que uno o más sustituyentes estén ligados a cualquier átomo particular del anillo, el sustituyente puede reemplazar cualquier átomo de hidrógeno ligado a un átomo de anillo y puede estar situado en cualquier posición disponible en el anillo que sea químicamente adecuada.

25 Preferiblemente, cualquiera de los grupos orgánicos listados anteriormente comprende de 1 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 18. Se prefiere particularmente que el número de átomos de carbono en un grupo orgánico sea de 1 a 10 inclusive.

30 A menos que el contexto indique claramente otra cosa, según se usa en la presente memoria, se debe considerar que las formas plurales de los términos de la presente memoria incluyen la forma singular y viceversa.

35 Se entenderá que el término 'eficaz' (por ejemplo con referencia al procedimiento, los usos, los productos, los materiales, los compuestos, los monómeros, los oligómeros, los precursores de polímeros y/o los polímeros de la presente invención) se refiere a los ingredientes que si se usan de modo correcto proporcionan las propiedades requeridas al material, el compuesto, la composición, el monómero, el oligómero, el precursor de polímero y/o el polímero al que se añaden y/o incorporan en uno cualquiera o más de los usos y/o las aplicaciones descritos en la presente memoria. Según se usa en la presente memoria, el término "adecuado" indica que un grupo funcional es compatible con la producción de un producto eficaz.

40 Los sustituyentes de la unidad repetitiva se pueden seleccionar para mejorar la compatibilidad de los materiales con los polímeros y/o las resinas en los que se pueden formular y/o incorporar para formar un material eficaz. Así, el tamaño y la longitud de los sustituyentes se pueden seleccionar para optimizar el enmarañamiento físico o intercolocación con la resina o pueden o no comprender otras entidades reactivas capaces de reaccionar químicamente y/o reticularse con estas otras resinas.

45 Ciertos restos, especies, grupos, unidades repetidas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden algo o todo de la invención según se describe en la presente memoria pueden existir como uno o más estereoisómeros (tales como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros geométricos, tautómeros y/o confórmers), sales, iones dipolares, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos tipo corona, ciptándos / criptades, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, compuestos intersticiales, complejos de ligandos, complejos no estequiométricos, complejos organometálicos, aductos  $\pi$ , solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones poliméricas [tales como homo o copolímeros, polímeros aleatorios, de injerto o bloques, polímeros lineales o ramificados (p. ej. polímeros de estrella y/o ramificados lateralmente), polímeros hiperramificados y/o macromoléculas dendríticas (tales como las del tipo descrito en el documento WO 93/17060), polímeros reticulados y/o vulcanizados, polímeros obtenibles a partir de unidades repetidas di y/o trivalentes, dendrímeros, polímeros de diferente tacticidad (p. ej. polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polimorfos [tales como formas intersticiales, formas cristalinas, formas amorfas, fases y/o soluciones sólidas], combinaciones de los mismos cuando sea posible y/o mezclas de los mismos. La presente invención comprende todas estas formas que sean eficaces.

60 Otro aspecto de la invención proporciona generalmente una composición de revestimiento que comprende los polímeros de la presente invención y/o que se describen en la presente memoria.

65

Un aspecto adicional de la invención proporciona un revestimiento obtenido u obtenible a partir de una composición de revestimiento de la presente invención.

5 Otro aspecto más de la invención proporciona generalmente un sustrato y/o artículo que tiene revestida sobre el mismo una composición de revestimiento (opcionalmente curada) de la presente invención.

Un aspecto adicional más de la invención proporciona generalmente un método para usar polímeros de la presente invención y/o como los descritos en la presente memoria para preparar una composición de revestimiento.

10 Un aspecto adicional más de la invención proporciona generalmente un método para preparar un sustrato y/o artículo revestido que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento de la presente invención al sustrato y/o artículo y opcionalmente curar dicha composición in situ para formar un revestimiento curado sobre el mismo. El curado puede ser mediante cualquier medio adecuado, tal como térmicamente, mediante radiación y/o  
15 mediante el uso de un reticulador.

Composiciones de revestimiento preferidas son composiciones de revestimiento al disolvente o composiciones de revestimiento acuosas, más preferiblemente son composiciones de revestimiento acuosas.

20 Opcionalmente, las composiciones de revestimiento también pueden comprender un codisolvente. Un codisolvente, como se conoce bien en la técnica de los revestimientos, es un disolvente orgánico empleado en una composición acuosa para mejorar las características de secado de la misma, y en particular para disminuir su temperatura mínima de formación de película. El codisolvente se puede incorporar al disolvente o se puede usar durante la preparación de polímeros de la invención o se puede haber añadido durante la formulación de la composición  
25 acuosa.

La composición de revestimiento de la invención es particularmente útil como o para proporcionar el componente principal de formulaciones de revestimiento (es decir una composición destinada a la aplicación a un sustrato sin otro tratamiento o adiciones al mismo) tales como composiciones de revestimiento protectoras o decorativas (por ejemplo pintura, laca o barniz) en donde una composición preparada inicialmente opcionalmente se puede diluir  
30 adicionalmente con agua y/o disolventes orgánicos, y/o se puede combinar con ingredientes adicionales o puede estar en forma más concentrada mediante la evaporación opcional de agua y/o componentes orgánicos del medio líquido de una composición preparada inicialmente.

35 La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar a una variedad de sustratos incluyendo madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plásticos, espuma y similares, mediante cualquier método convencional incluyendo aplicación con brocha, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización y similares. La composición de revestimiento de la invención también se puede usar para revestir las superficies interiores y/o  
40 exteriores de artículos tridimensionales. El medio portador se puede retirar mediante secado natural o secado acelerado (aplicando calor) para formar un revestimiento.

La composición de revestimiento de la invención puede contener otros ingredientes convencionales incluyendo pigmentos, colorantes, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes, termoe estabilizadores, agentes de nivelación, agentes contra la formación de cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de  
45 radiación UV, antioxidantes, dispersantes, diluyentes reactivos, ceras, agentes neutralizadores, promotores de la adherencia, antiespumantes, codisolventes, agentes humectantes y similares introducidos en cualquier fase del procedimiento de producción o posteriormente. Es posible incluir piroretardantes (tales como óxido de antimonio) para potenciar las propiedades piroretardantes.

50 Se apreciará que ciertas características de la invención, que por claridad se describen en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en una sola realización. A la inversa, diversas características de la invención, que por brevedad se describen en el contexto de una sola realización, también se pueden proporcionar separadamente o en cualquier subcombinación adecuada.

55 El objetivo de la presente invención es resolver alguno o todos los problemas o las desventajas (tales como los identificados en la presente memoria) con la técnica anterior.

A menos que el contexto indique claramente otra cosa, según se usa en la presente memoria, se ha de considerar que las formas plurales de los términos de la presente memoria incluyen la forma singular y viceversa.

60 Se entenderá que el término "que comprende", según se usa en la presente memoria, significa que la lista siguiente no es exhaustiva y puede o no incluir cualesquiera otros elementos adecuados adicionales, por ejemplo uno o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales según sea apropiado.



Se entenderá que los términos 'eficaz', 'aceptable' 'activo' y/o 'adecuado' (por ejemplo con referencia a cualquier procedimiento, uso, método, aplicación, preparación, producto, material, formulación, compuesto, monómero, oligómero, precursor de polímero y/o polímeros descritos en la presente memoria como apropiados) se refieren a las características de la invención que si se usan de modo correcto proporcionan las propiedades requeridas a lo que se añaden y/o incorporan para ser de utilidad según se describe en la presente memoria. Esta utilidad puede ser directa, por ejemplo cuando un material tiene las propiedades requeridas para los usos susodichos y/o indirecta, por ejemplo cuando un material tiene uso como un producto intermedio sintético y/o una herramienta de diagnóstico en la preparación de otros materiales de utilidad directa. Según se usa en la presente memoria, estos términos también indican que un grupo funcional es compatible con productos finales eficaces, aceptables, activos y/o adecuados.

La utilidad preferida de la resina y las composiciones de revestimiento de la presente invención es el uso en aplicaciones decorativas tales como pinturas y/o para formar un revestimiento tal como un revestimiento al agua, al disolvente o en polvo.

En una realización de la presente invención, se proporcionan composiciones de revestimiento en polvo que comprenden resinas alquídicas de la presente invención.

El término "polvo", según se usa en la presente memoria, indica una composición que comprende un conjunto de partículas sólidas sueltas en el que las partículas individuales tienen un tamaño de partícula máximo de como mucho 130  $\mu\text{m}$  a 23°C y a presión atmosférica, por ejemplo un tamaño de partícula de como mucho 110  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de como mucho 90  $\mu\text{m}$  a 23°C y a presión atmosférica. Un polvo que está en una forma adecuada para la aplicación a un sustrato como un revestimiento (opcionalmente formulado con otros ingredientes) también se denomina en la presente memoria una 'composición de revestimiento en polvo', aunque estas composiciones, dependiendo del contexto, también se pueden denominar en la presente memoria solamente 'polvos'. El término 'revestimiento en polvo', según se usa en la presente memoria, es la forma parcialmente o totalmente curada (reticulada) de la composición de revestimiento en polvo de la invención después de que se haya aplicado a un sustrato. En otras palabras, el revestimiento en polvo se deriva del curado parcial o total de una composición de revestimiento en polvo (o polvo).

Los polvos de la invención pueden tener algunas o todas las siguientes características generales. Los polvos son secos, están finamente divididos, tienen fluencia libre, son materiales sólidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Los polvos son benignos para el usuario y el medioambiente ya que están virtualmente libres de disolventes orgánicos volátiles y emiten pocos, si lo hacen, materiales volátiles cuando se curan. Los polvos también están limpios y son convenientes para el uso ya que se aplican al sustrato en forma sólida seca. Los polvos se recogen fácilmente si se derraman y no requieren limpieza o suministros de contención especiales, de modo que mejoran la higiene laboral. Los polvos son esencialmente 100% reciclables ya que los polvos pulverizados se pueden recuperar completamente y recombinar con suministro de polvo reciente. Las composiciones de revestimiento en polvo se pueden preparar listas para usar ya que no se requiere rebaje o dilución antes del revestimiento.

Los polvos de la invención comprenden partículas finamente divididas de las resinas alquídicas de la presente invención. Opcionalmente, si el polvo es un polvo termoestable, la composición también puede comprender un reticulador. Los polvos también contienen habitualmente pigmentos, cargas y otros aditivos. Después de la aplicación al sustrato, las partículas de polvo individuales se funden en un horno y sufren coalescencia para formar el revestimiento en polvo como una película continua. Los revestimientos en polvo tienen propiedades decorativas y protectoras asociadas con los revestimientos orgánicos convencionales. Los polvos se aplican mediante procedimientos de revestimiento por fusión ya que durante el procedimiento de revestimiento las partículas de polvo se fusionan o funden. Aunque esto se lleva a cabo habitualmente en un horno de convección, también se han usado métodos de calentamiento por infrarrojos, resistencia e inducción. Por lo tanto, con pequeñas excepciones, los revestimientos en polvo se aplican habitualmente en fábricas que usan instalaciones fijas y se usan menos comúnmente en aplicaciones de reparación o mantenimiento. Los polvos se aplican típicamente a un sustrato usando un procedimiento de pulverización electrostática; dispersándose el polvo en una corriente de aire y haciéndose pasar a través de un campo de descarga en corona en el que las partículas adquieren una carga electrostática. Las partículas cargadas son atraídas hacia y depositadas sobre el objetivo con toma de tierra que se va a revestir. El objeto (habitualmente pulverizado a temperatura ambiente) se pone a continuación en un horno en el que el polvo se funde para formar un revestimiento en polvo. También se ha desarrollado un procedimiento de aplicación híbrido que usa una combinación de carga electrostática de alto voltaje y técnicas de lecho fluidizado (tales como lecho fluidizado electrostático). Los polvos también se han aplicado mediante métodos triboeléctricos. Los polvos se usan ampliamente para revestir muchos elementos comunes tales como equipos para el césped y el jardín, mobiliario para patios y otro mobiliario de metal, armarios eléctricos, accesorios de iluminación, estanterías y tiendas y muchos componentes de automóviles. Los revestimientos en polvo se usan ampliamente con miles de instalaciones en las fábricas de fabricantes de equipos originales (OEMs) y talleres de trabajos de revestimiento por encargo.

Las composiciones de revestimiento en polvo pueden ser termoestables o termoplásticas. Preferiblemente, los polvos de la presente invención son composiciones de revestimiento en polvo termoestables. La preparación de composiciones de revestimiento en polvo termoestables es descrita por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley).

Resinas alquídicas de la invención que son particularmente adecuadas para el uso en una composición de revestimiento en polvo de la invención son las resinas alquídicas que son sólidas a 23°C y a presión atmosférica (=1 atm) (p. ej. bajo condiciones estándar).

En composiciones de revestimiento en polvo preferidas, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina es al menos 40, más preferiblemente al menos 42, aún más preferiblemente al menos 45, lo más preferiblemente al menos 48, por ejemplo al menos 50°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina es preferiblemente como mucho 100, más preferiblemente como mucho 90, aún más preferiblemente como mucho 80, lo más preferiblemente como mucho 75, por ejemplo como mucho 70°C.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la composición de revestimiento en polvo no curada (opcionalmente termoestable) de la invención es preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C, aún más preferiblemente al menos 35°C, lo más preferiblemente al menos 45°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la composición de revestimiento en polvo termoestable no curada es preferiblemente como mucho 100°C, más preferiblemente como mucho 90°C, aún más preferiblemente como mucho 80°C, lo más preferiblemente como mucho 70°C.

En el análisis de la invención en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la divulgación de valores alternativos para el límite superior e inferior del intervalo permitido de un parámetro acoplado con una indicación de que uno de dichos valores se prefiere más que el otro se ha de considerar una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que está entre el valor más preferido y el menos preferido de dichas alternativas, se prefiere él mismo a dicho valor menos preferido y también a cada valor menos preferido y dicho valor intermedio.

Para todos los límites superiores y/o inferiores de cualesquiera parámetros dados en la presente memoria, el valor límite se incluye en el valor de cada parámetro. También se entenderá que todas las combinaciones de valores límite mínimos y máximos preferidos y/o intermedios de los parámetros descritos en la presente memoria en diversas realizaciones de la invención se pueden usar además para definir intervalos alternativos para cada parámetro para diversas otras realizaciones y/o preferencias de la invención se haya divulgado específicamente en la presente memoria o no la combinación de tales valores.

Se entenderá que la suma total de cualesquiera cantidades expresadas en la presente memoria como porcentajes no puede (permitiendo errores de redondeo) superar 100%. Por ejemplo, la suma de todos los componentes de los que está comprendida la composición de la invención (o parte o partes de la misma), cuando se expresan como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o la misma parte o partes de la misma), puede totalizar 100% permitiendo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no es exhaustiva, la suma del porcentaje de cada uno de estos componentes puede ser menor de 100% para permitir un cierto porcentaje para una cantidad o cantidades adicionales de cualquier componente o componentes adicionales que puedan no haberse descrito explícitamente en la presente memoria.

El término "sustancialmente", según se usa en la presente memoria, se puede referir a cantidad o entidad para implicar una gran cantidad o proporción de la misma. Cuando sea pertinente en el contexto en el que se usa, se puede entender que "sustancialmente" significa que comprende cuantitativamente (en relación a cualquier cantidad o entidad a la que se refiera en el contexto de la descripción) una proporción de al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, más preferiblemente al menos 90%, lo más preferiblemente al menos 95%, especialmente al menos 98%, por ejemplo aproximadamente 100% del total pertinente. Por analogía, el término "sustancialmente libre" puede indicar de forma similar que la cantidad o entidad a la que se refiere comprende no más de 20%, preferiblemente no más de 15%, más preferiblemente no más de 10%, lo más preferiblemente no más de 5%, especialmente no más de 2%, por ejemplo aproximadamente 0% del total pertinente.

Las composiciones de y/o usadas en la presente invención también pueden exhibir propiedades mejoradas con respecto a composiciones conocidas que se usan de modo similar. Tales propiedades mejoradas pueden estar (preferiblemente como se define posteriormente) en al menos una, preferiblemente una pluralidad, más preferiblemente tres o más de esas propiedades descritas en la presente memoria. Las composiciones preferidas de y/o usadas en la presente invención pueden exhibir propiedades comparables (en comparación con composiciones conocidas y/o componentes de las mismas) en dos o más, preferiblemente tres o más, lo más preferiblemente en el resto de esas propiedades descritas en la presente memoria.

Propiedades mejoradas (o mejora), según se usa en la presente memoria, significa que el valor del componente y/o la composición de y/o usados en la presente invención es  $> +8\%$  del valor del componente y/o la composición de

referencia conocidos descritos en la presente memoria, más preferiblemente > +10%, aún más preferiblemente > +12%, lo más preferiblemente > +15%.

5 Propiedades comparables, según se usa en la presente memoria, significa que el valor del componente y/o la composición de y/o usados en la presente invención está dentro de +/-6% del valor del componente y/o la composición de referencia conocidos descritos en la presente memoria, más preferiblemente +/- 5%, lo más preferiblemente +/- 4%.

10 Las diferencias porcentuales para propiedades mejoradas y comparable en la presente memoria se refieren a diferencias fraccionales entre el componente y/o la composición de y/o usados en la invención y el componente y/o la composición de referencia conocidos descritos en la presente memoria donde la propiedad se mide en las mismas unidades del mismo modo (es decir, si el valor que se va a comparar también se mide como un porcentaje, no indica una diferencia absoluta).

15 En particular, el amarilleamiento reducido se define en la presente memoria para mostrar una mejora en el (es decir menos) amarilleamiento con respecto a un revestimiento de referencia (según se describe en la presente memoria) según se mide por valores de  $\Delta b$  tomados después de al menos una semana (preferiblemente después de tres semanas) donde los valores de  $\Delta b$  de los revestimientos de la invención se mejoran (disminuyen) en los porcentajes indicados anteriormente para indicar mejoras. Preferiblemente, el amarilleamiento reducido da como resultado un comportamiento mejorado o comparable (con respecto al revestimiento de referencia según se define en la presente memoria) en al menos una (preferiblemente todas) de las siguientes propiedades: brillo, dureza, bajo VOC, DFT y/o TFT.

25 El revestimiento de referencia se prepara tan idéntico como sea práctico al revestimiento de la invención que se prueba, con la excepción de que en el revestimiento de referencia el Componente C (ya esté presente como un monómero y/o como diluyente) se reemplaza por el mismo peso de ácido maleico, anhídrido y/o éster (del mismo alcohol que para el Componente C) dependiendo de si el Componente C es un ácido, un anhídrido o un éster. Si el Componente C es una mezcla, entonces el revestimiento de referencia se prepara a partir del mismo peso de ácido maleico que la cantidad total de la mezcla del Componente C.

30 Así, en una realización de la presente invención, las resinas alquídicas y/o las combinaciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato como un revestimiento (revestimiento de la invención), exhiben amarilleamiento reducido con respecto a un revestimiento de referencia, donde:

35 el amarilleamiento reducido se define como el revestimiento de la invención que tiene un valor de  $\Delta b$  de al menos 6% inferior que el  $\Delta b$  de un revestimiento de referencia, y donde

$\Delta b$  es una medida del incremento en el color amarillo a lo largo del tiempo y se define como la diferencia en los valores de b (medidos como se describe en el método de la prueba de amarilleamiento descrito en la presente memoria) de un revestimiento inmediatamente después de la aplicación y el mismo revestimiento medido una semana después de que se aplicaran los revestimientos; y

40 el revestimiento de referencia se define como un revestimiento preparado a partir de una composición idéntica a la usada para preparar el revestimiento de la invención con la excepción de que todo el Componente C usado en el revestimiento de la invención (ya esté presente como un monómero y/o como un diluyente) se reemplaza por el mismo peso total de ácido maleico, anhídrido y/o éster (a partir del mismo alcohol que para el Componente C) dependiendo de si el Componente C es un ácido, un anhídrido o un éster.

45 Por lo tanto, un aspecto adicional más de la invención proporciona generalmente un método para preparar un revestimiento que tiene amarilleamiento reducido (según se define anteriormente), comprendiendo el método las etapas de

(i) producir una resina alquídica de la invención usando al menos un Componente C como un monómero; y/o

(ii) combinar una resina alquídica de la invención con al menos un Componente C como un diluyente; y

50 (iii) usar la resina alquídica y/o la combinación para preparar un revestimiento que tiene amarilleamiento reducido.

Generalmente, un aspecto adicional de la presente invención proporciona el uso de una composición de revestimiento de la invención con el propósito de obtener un sustrato y/o artículo revestido de la invención, donde el revestimiento del mismo exhibe amarilleamiento reducido; donde

el amarilleamiento reducido se define como que el revestimiento tiene un valor de  $\Delta b$  de al menos 6% inferior que el  $\Delta b$  de un revestimiento de referencia,

- 5  $\Delta b$  es una medida del incremento en el color amarillo a lo largo del tiempo y se define como la diferencia en los valores de  $b$  (medidos como se describe en el método de la prueba de amarilleamiento descrito en la presente memoria) de un revestimiento inmediatamente después de la aplicación y el mismo revestimiento medido una semana después de que se aplicaran los revestimientos; y

- 10 el revestimiento de referencia se define como un revestimiento preparado a partir de una composición idéntica a la usada para preparar la composición de revestimiento de la invención, con la excepción de que todo el Componente C usado en la composición de revestimiento de la invención (ya esté presente como un monómero y/o como un diluyente) se reemplaza por el mismo peso total de ácido maleico, anhídrido y/o éster (a partir del mismo alcohol que para el Componente C) dependiendo de si el Componente C es un ácido, un anhídrido o un éster.

- 15 A menos que se indique otra cosa, todas las pruebas en la presente memoria se llevan a cabo bajo condiciones estándar que también se definen en la presente memoria.

Índice de acidez

El índice de acidez (o AN) se da como la masa de hidróxido potásico (KOH) en miligramos que se requiere para neutralizar un gramo de la sustancia probada y se usa como una medida de la concentración de grupos ácido carboxílico presentes. El AN se determina convencionalmente mediante valoración y/o usando ASTM D974.

- 20 Análisis del revestimiento

Cuando se indica en algunas de las pruebas anteriores, el comportamiento de un revestimiento se puede analizar al analizar el daño al revestimiento. El daño se analiza preferiblemente bien al medir el porcentaje en peso del revestimiento que queda sobre el sustrato después de la prueba, pero el revestimiento también se puede evaluar visualmente usando la escala de puntuación posterior en la que 5 es lo mejor y 1 es lo peor:

- 25 5 = muy bueno: sin daño o degradación / decoloración visibles;

4 = daño o turbidez / pérdida de brillo sólo ligeramente visibles;

3 = daño o turbidez / pérdida de brillo claros;

2 = revestimiento parcialmente disuelto / dañado;

1 = muy pobre; el revestimiento está completamente disuelto / dañado

- 30 Concentración de dobles enlaces de carbono

La cantidad (en miliequivalentes por g) de C=C en una muestra se determina convencionalmente mediante valoración.

Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

- 35 La  $T_g$  se puede calcular teóricamente según la ecuación de Flory-Fox y/o se puede medir mediante uno cualquiera de los métodos descritos posteriormente.

- 40 La  $T_g$  se puede medir mediante DSC usando el DSC Q1000 de TA Instruments con el patrón copas de alúmina de 50  $\mu$ l de TA Instruments. El caudal era 50 ml/min de nitrógeno y la muestra se cargó a un intervalo de temperatura de 20 a 25°C. La muestra se equilibró a 90°C y a continuación se calentó a una velocidad de 10°C/min. hasta 100°C, se mantuvo durante 5 minutos a 100°C, se enfrió hasta 90°C a una velocidad de 20°C/min., se mantuvo durante 5 minutos a 90°C y posteriormente se calentó a una velocidad de 10°C/min. hasta 100°C.

En caso de que la  $T_g$  de la resina alquídica no se pudiera medir mediante DSC debido a que la primera derivada de la curva de DSC no mostrara un máximo identificable, un método alternativo para determinar la  $T_g$  es al calcular la  $T_g$  usando la siguiente ecuación que relaciona la viscosidad de la resina autooxidable pura con su  $T_g$  (derivada de la ecuación de Williams-Landau-Ferry (WLF)):

$$\ln(\eta) = 27,6 - 40,2 \times (T - T_g) / [51,6 + (T - T_g)]$$

donde:

$\ln(\eta)$  = logaritmo natural de la viscosidad de la resina autooxidable pura expresada en Pa.s (medida a  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  usando una velocidad de cizalladura entre 0,005 y  $1\text{s}^{-1}$ );

$T = 23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  (temperatura usada para medir la viscosidad de la resina pura);

$T_g$  = temperatura de transición vítrea.

Método de medida del brillo

Las medidas del brillo se llevaron a cabo en un medidor de brillo BYK Gardner micro TRI gloss 20 60 85 según ASTM D523 89.

Índice de yodo

El valor de yodo (también denominado en la presente memoria índice de yodo) es una medida de la cantidad de dobles enlaces insaturados etilénico en una muestra y se incrementa con un grado de saturación superior. El índice de yodo se puede definir según DIN 53241 1 como el cociente de la masa ml de yodo que se añade a los dobles enlaces olefínicos, con decoloración, de una muestra que se va a analizar y la masa mB de esta muestra (masa del sólido en la muestra en el caso de soluciones o dispersiones). Los índices de yodo se pueden expresar en unidades de centigramos de yodo por gramo de muestra ( $\text{cg I}_2 / \text{g}$ ) o en unidades de gramos de yodo por 100 gramos de muestra ( $\text{g I}_2 / 100 \text{g}$ ). Se pueden usar métodos estándar para el análisis, tales como, por ejemplo, ASTM D5768-02(2006) y DIN 53241. Un método común (y que se usa para medir los índices de yodo dados en la presente memoria) es el método de Wjjs en el que la absorción de yodo se determina al valorar reactivo sin reaccionar con tiosulfato sódico y el índice de yodo se calcula a continuación como sigue:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(12,69) \times (\text{ml de tiosulfato}) \times (\text{normalidad})}{\text{masa de muestra (g)}}$$

Dureza de König

La dureza de König se determinó siguiendo DIN 53157 NEN 5319 usando un equipo de dureza de Erichsen. Los valores se dan en segundos (s). Preferiblemente, la composición no pigmentada de la invención tiene una dureza de König de al menos 30 segundos después de 4 semanas.

Determinación del peso molecular (promedio en peso  $M_w$ )

A menos que el contexto dicte otra cosa, los pesos moleculares mencionados en esta solicitud son peso molecular promedio en peso (también denominado en la presente memoria  $M_w$ ) que se determina en un Alliance Waters 2695 GPC con dos columnas de gel de PL consecutivas, tipo Mixed-C,  $l/d = 300/7,5 \text{ mm}$  (Polymer Laboratories), tamaño de las partículas de la columna  $10 \mu\text{m}$ , usando tetrahidrofurano (THF) estabilizado modificado con ácido acético al 0,8% como en eluyente en  $1 \text{ ml/min}$ . a  $40^\circ\text{C}$  y usando un detector del índice de refracción Alliance Waters 2414 a  $40^\circ\text{C}$ . Se usó un grupo de patrones de poliestireno con un intervalo de peso molecular de 162 a  $7,106 \text{ g/mol}$  para calibrar el equipo de GPC.

Cálculo del peso molecular (promedio en número)

A menos que el contexto dicte otra cosa, un peso molecular medio en número (también indicado en la presente memoria como  $M_n$ ) se mide usando el mismo aparato del modo descrito anteriormente.

Tamaño de partícula

Los valores del tamaño de partícula dados en la presente memoria se pueden medir usando una técnica cromatográfica en un analizador de la distribución del tamaño de partícula (PSDA) de Polymer Labs y los valores

usados en la presente memoria son la media en volumen. Los tamaños de partícula se expresan como una dimensión lineal que sería el diámetro de una partícula aproximadamente esférica que tuviera el mismo volumen que la media en volumen medida.

#### Condiciones estándar

- 5 Según se usa en la presente memoria, a menos que el contexto indique otra cosa, condiciones estándar (p. ej. para secar una película) significa una humedad relativa de  $50\% \pm 5\%$ , temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ ) y un flujo de aire de  $\leq$  (menor o igual a) 0,1 m/s.

- 10 Propiedades de secado (pruebas del tiempo libre de polvo (DFT) de lana de algodón y tiempo libre de pegajosidad (TFT))

15 Una prueba de adherencia a lana de algodón mide la velocidad de secado superficial de una película de revestimiento. La prueba de adherencia a lana de algodón se efectuó sobre una película de revestimiento con un aplicador de ranura de 100  $\mu\text{m}$  sobre una placa de vidrio. Después de aplicar la composición de revestimiento, una torunda de lana de algodón (una bola suelta de aproximadamente 0,2 g y un diámetro de aproximadamente 3 cm) se dejó caer desde una altura de 5 cm sobre la película de pintura. Después de 10 segundos, el panel de vidrio se volteó  $180^{\circ}$  y se observó si la lana de algodón caía sin dejar fibras de algodón sobre la superficie. Cuando la lana de algodón no se pegaba a la superficie, el tiempo se registró como el tiempo libre de polvo. Para el tiempo libre de pegajosidad se usó el mismo procedimiento, pero ahora un peso de 1 kg se puso sobre la lana de algodón. El tiempo libre de pegajosidad siempre se determinaba después de que se alcanzaran las propiedades libres de polvo.

#### Resistencia al agua

25 Una película húmeda de 100  $\mu\text{m}$  se coló sobre una carta de Leneta y se secó durante 24 horas bajo condiciones estándar. A continuación, se pusieron tres gotas de agua sobre la película y una gota de agua se retiró después de 30 minutos, otra después de una hora y una final después de 3 horas. La resistencia al agua se analizó inmediatamente después de la retirada del agua y después de 24 horas. La puntuación para la resistencia al agua es de 0 = muy pobre, disuelto, 3 = aceptable, 5 = excelente, sin daño del revestimiento.

30 La resistencia al agua también se puede medir cuantitativamente usando la siguiente prueba. La composición que se va a probar se aplica a una película como se describe anteriormente en la prueba de adherencia en húmedo. Los especímenes de prueba revestidos se embebieron en agua del grifo a 40 grados C durante siete días a temperatura ambiente (20 grados C). El aumento de peso se registró al final de este período (y a intervalos adecuado a lo largo del mismo) para calcular la captación de agua relativa de los especímenes. También se pueden usar otros métodos para evaluar la resistencia al agua de composiciones de la invención, tales como el método descrito anteriormente.

35 La resistencia al agua inicial se puede medir como sigue. Una capa de 250  $\mu\text{m}$  de grosor del revestimiento de polímero que se va a probar se aplica a una carta de Leneta. El polímero se deja secar durante 24 horas a temperatura ambiente para formar un revestimiento pelicular. Se aplican tres gotas de agua a la película. La primera gota se retira después de 15 minutos, la segunda gota después de 30 minutos y la tercera gota después de 120 minutos. Una película con excelente resistencia al agua no se volverá blanca ni se ampollará, esto puntuaba "5". Una pobre resistencia al agua, en la que la película bien se blanquea fuertemente o bien se ampolla, se puntúa "0".

#### Amarilleamiento

45 El cambio de color debido a amarilleamiento se mide según CieLab. Una película de revestimiento se aplica con un aplicador de ranura de 100  $\mu\text{m}$  sobre una placa de vidrio y se seca durante una semana a temperatura ambiente. A continuación, se mide el color inicial según CieLab (valor L, valor a, valor b) y el valor b se registra. Posteriormente, la película se almacena en un horno a  $50^{\circ}\text{C}$  durante una semana. Se mide el color de nuevo y el cambio en el valor b se registra como  $\Delta b$ . Cuanto mayor es el  $\Delta b$ , más fuerte es el amarilleamiento. La fiabilidad se mejora mediante medidas adicionales después de 2 semanas. El amarilleamiento reducido se define en la presente memoria y las resinas alquídicas y las composiciones de la invención preferidas exhiben amarilleamiento reducido.

50 Muchas otras variaciones y realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica y tales variación están contempladas dentro del amplio alcance de la presente invención.

55 Aspectos adicionales de la invención y características preferidas de la misma se dan en las reivindicaciones en la presente memoria.

## Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos que están solamente a modo de ilustración. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes, los porcentajes y las relaciones están sobre una base en peso.

### 5 Preparación de una resina alquídica de sebacato (Resina A, comparativa = Comp I)

Se cargaron 696 g de ácido graso de soja y 176 g de pentaeritritol a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 240°C bajo condiciones de reflujo de xileno. La temperatura se mantuvo a 240°C durante 3 horas, cuando se alcanzaba un índice de acidez de menos de 3 mg de KOH/g. El reactor se enfrió hasta 60°C y se cargaron al reactor 220 g de ácido sebácico. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones azeotrópicas y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 8,5 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 170°C y se inició destilación a vacío para la retirada del disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

### Preparación de una resina alquídica de itaconato (Resina B) (= Ejemplo 1 de la invención)

Se cargaron 717 g de ácido graso de soja y 181 g de pentaeritritol a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 240°C bajo condiciones de reflujo de xileno. La temperatura se mantuvo a 240°C durante 3 horas, cuando se alcanzaba un índice de acidez de menos de 3 mg de KOH/g. El reactor se enfrió hasta 60°C y se cargaron al reactor 133 g de ácido sebácico y 54 g de ácido itacónico. El reactor se calentó hasta 185°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones azeotrópicas y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 9,7 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 170°C y se inició la destilación a vacío para la retirada de disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

### Preparación de una resina alquídica de maleato (Resina C, comparativa) = Comp II

Se cargaron 720 g de ácido graso de soja y 183 g de pentaeritritol a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 240°C bajo condiciones de reflujo de xileno. La temperatura se mantuvo a 240°C durante 3 horas, cuando se alcanzaba un índice de acidez de menos de 3 mg de KOH/g. El reactor se enfrió hasta 60°C y se cargaron al reactor 133 g de ácido sebácico y 41 g de anhídrido maleico. El reactor se calentó hasta 185°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones azeotrópicas y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 12,8 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 170°C y se inició la destilación a vacío para la retirada de disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

### Preparación de una resina alquídica de itaconato (Resina D) (Ejemplo 2 de la invención)

Se cargaron 750 g de ácido graso de soja y 190 g de pentaeritritol a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 240°C bajo condiciones de reflujo de xileno. La temperatura se mantuvo a 240°C durante 3 horas, cuando se alcanzaba un índice de acidez de menos de 3 mg de KOH/g. El reactor se enfrió hasta 120°C y se cargaron al reactor 150 g de ácido itacónico. El reactor se calentó hasta 185°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones azeotrópicas y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 14 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 170°C y se inició la destilación a vacío para la retirada de disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

### 40 Preparación de una emulsión alquídica de maleato (Resina E, comparativa) = Comp III

Se cargaron 875 g de ácidos grasos de taloil, 241 g colofonia de taloil y 115 g de anhídrido maleico a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 180°C. Después de 2 horas, el reactor se enfrió hasta 120°C y se cargaron al reactor 218 g de glicerol. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones de reflujo de xileno y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 9 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 180°C y se inició la destilación a vacío para la retirada de disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

A continuación, 550 g de la resina se emulsionaron como sigue. La resina se calentó hasta entre 50-70°C y se añadieron 92 g de una solución al 30% de tensoactivo basado en alcohol muy ramificado que combina componentes aniónicos y no iónicos y se neutralizó con una base no amínica y la mezcla se agitó hasta que era

homogénea. Se añadió agua desmineralizada durante 2 horas hasta que se obtenía un contenido de sólidos de 52%. La emulsión mostraba un tamaño de partícula de 217 nm; un pH de 7,7 y una viscosidad de 188 mPas.

Preparación de una emulsión alquídica de itaconato (Resina F) = Ejemplo 3 de la invención

5 Se cargaron 875 g de ácidos grasos de taloil, 241 g de colofonia de taloil y 217 g de ácido itacónico a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y trampa de Dean-Stark y se calentaron hasta 180°C. Después de 2 horas, el reactor se enfrió hasta 120°C y se cargaron al reactor 218 g de glicerol. El reactor se calentó hasta 230°C bajo condiciones de reflujo de xileno y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 15 mg de KOH/g de resina. A continuación, el reactor se enfrió hasta 180°C y se inició la destilación a vacío para la retirada de disolvente azeotrópico de xileno. Después de enfriar hasta por debajo de 100°C, la resina se vertió.

10 550 g de la resina se emulsionaron como se describe para la Resina E y se diluyeron hasta que se obtenía un contenido de sólidos de 55%. La emulsión mostraba un tamaño de partícula de 283 nm, un pH de 7,5 y una viscosidad de 212 mPas.

15 Tabla 1: Características de las resinas

Ejemplo	Código de la resina	Resina basada en:	Longitud del aceite (%)	Índice de acidez mg KOH/g	Mn Da	Mw kDa
Comp I	A*	Ácido sebácico	72	7,3	4.131	87
Ej 1	B	Ácido sebácico e itacónico	75	9,0	3.352	25
Comp II	C*	Ácido sebácico y anhídrido maleico	75	12,7	3.341	27
Ej 2	D	Ácido itacónico	78	11.6	3.802	128
Comp III	E*	Anhídrido maleico	66	8	2.020	65
Ej 3	F	Ácido itacónico	66	14	2.026	121

\* Las Resinas A, C y E son resinas comparativas

Preparación de diluyentes no volátiles

20 Un diluyente de dipentaéster se preparó según el siguiente procedimiento: se cargaron a un reactor 1.108 g de ácido graso de soja, 160 g de dipentaeritritol y 50 g de xileno y se calentaron hasta 250°C bajo condiciones azeotrópicas. La destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 10 mg de KOH/g. Finalmente, el xileno se separó por arrastre bajo condiciones de vacío a 200°C. Posteriormente, el diluyente de dipentaéster resultante se descargó y se usó para los ejemplos.

25 Un diluyente de fumarato de dioctilo (también denominado en la presente memoria DOF) se preparó según el siguiente procedimiento: se cargaron a un reactor 459 g de 2-etilhexanol, 205 g de ácido fumárico y 50 g de xileno y se calentaron hasta 190°C bajo condiciones azeotrópicas, usando 1.000 ppm de catalizador de estaño Fascat 4101. La destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 1 mg de KOH/g. Finalmente, el xileno se separó por arrastre bajo condiciones de vacío a 170°C. Posteriormente, el diluyente de DOF resultante se descargó y se usó para los ejemplos.

35 Un diluyente de maleato de dioctilo (también denominado en la presente memoria DOM) se preparó según el siguiente procedimiento: se cargaron a un reactor 382 g de 2-etilhexanol, 144 g de anhídrido maleico y 50 g de xileno y se calentaron hasta 190°C bajo condiciones azeotrópicas, usando 1.000 ppm de catalizador de estaño Fascat 4101. La destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 1 mg de KOH/g. Finalmente, el xileno se separó por arrastre bajo condiciones de vacío a 170°C. Posteriormente, el diluyente de DOM resultante se descargó y se usó para los ejemplos.

40 Un diluyente de itaconato de dioctilo (también denominado en la presente memoria DOI) se preparó según el siguiente procedimiento: se cargaron a un reactor 367 g de 2-etilhexanol, 183 g de ácido itacónico y 50 g de xileno y se calentaron hasta 190°C bajo condiciones azeotrópicas, usando 1.000 ppm de catalizador de estaño Fascat 4101. La destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 1 mg de KOH/g. Finalmente, el xileno se separó por arrastre bajo condiciones de vacío a 170°C. Posteriormente, el diluyente de DOI resultante se descargó y se usó para los ejemplos.



Ejemplo 4 Comp IV:

5 Se obtuvieron composiciones de revestimiento al mezclar con un agitador de laboratorio normal 50 g de resina sólida Comp I (a partir de la resina A) o Ejemplo 1 (a partir de la resina B) con 35 g de xileno, 2,87 g de Nuodex Ca 5 (Elementis: secador de metales), 0,42 g de Nuodex Co 10 (Elementis: secador de metales), 2,18 g de Nuodex Zr 12 (Elementis: secador de metales) y 0,6 g de Exkin 2 (Elementis: agente antipelado). Las propiedades de amarilleamiento y secado se determinaron según se describe en la presente memoria y se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Código de la resina	Velocidad de secado		Comportamiento de amarilleamiento		
		Libre de polvo	Libre de pegajosidad	Valor inicial	Después de 1 semana	Después de 2 semanas
		horas	horas	b	$\Delta b$	$\Delta b$
Comp IV	A	2:00	2:00	0,51	2,09	3,25
Ej 4	B	3:00	3:00	0,53	1,67	2,54

10 Se puede observar a partir de la Tabla 2 que aunque solo 5% de la resina en el Ejemplo 4 comprende un monómero de ácido itacónico, el comportamiento de amarilleamiento ha disminuido en alrededor de 20% en comparación con el ejemplo comparativo Comp IV preparado sin un monómero de itaconato.

Ejemplo 5, Comp V Comp VI:

15 Se obtuvieron más composiciones de revestimiento al mezclar con un agitador de laboratorio normal 50 g de, respectivamente, resina sólida A (Comp V), B (Ej 5) o C (Comp VI) con 35 g de xileno, 2,87 g de Nuodex Ca 5, 0,42 g de Nuodex Co 10, 2,18 g de Nuodex Zr 12 y 0,6 g de Exkin 2. Las propiedades de amarilleamiento se determinaron según se describe en la presente memoria y se dan en la Tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	Código de la resina	Comportamiento de amarilleamiento		
		Valor inicial	Después de 1 semana	Después de 3 semanas
		b	$\Delta b$	$\Delta b$
Comp V	A	0,88	1,54	3,47
Ex 5	B	1,00	1,30	2,94
Comp VI	C	0,92	1,64	3,82

20 Se puede observar a partir de la Tabla 3 que aunque solo 5% de la resina del Ejemplo 5 comprende monómero de ácido itacónico, como anteriormente, el comportamiento de amarilleamiento ha disminuido en 15-25% en comparación con cualquiera de los ejemplos comparativos (Comp V y Comp VI) que no se prepararon usando monómero de ácido itacónico. Comp VI se preparó a partir de alquido de maleato (Resina C). Es particularmente sorprendente que a pesar de tener una estructura similar al ácido maleico, las composiciones preparadas a partir de ácido itacónico tengan propiedades de amarilleamiento especialmente ventajosas. Las composiciones preparadas usando ácido itacónico (y/o ésteres y/o anhídridos del mismo) son realizaciones particularmente preferidas de esta invención.

Ejemplos 6, 7 y Comp VII y VIII:

30 Se obtuvieron composiciones de revestimiento adicionales al mezclar con un agitador de laboratorio normal 40 g de, respectivamente, resina sólida A (Comp VII), B (Ej 6), C (Comp VIII) o D (Ej 7) con 35 g de xileno, 0,32 g de Nuodex Co 10 y 0,4 g de Exkin 2. Las propiedades de amarilleamiento se determinaron según se describe en la presente memoria y se dan en la Tabla 4:

Tabla 4

Ejemplo	Código de la resina	Velocidad de secado		Comportamiento de amarilleamiento		
		Libre de polvo	Libre de pegajosidad	Valor inicial	Después de 1 semana	Después de 4 semanas
		horas	horas	b	$\Delta b$	$\Delta b$
Comp VII	A	3:30	4:00	0,32	2,55	6,27
Ej 6	B	3:30	4:00	0,66	2,30	5,35
Comp VIII	C	3:00	3:30	0,54	2,68	6,41
Ej 7	D	3:30	4:00	0,85	1,58	3,48

- 5 Se puede observar a partir de la Tabla 3 que aunque solo 5% de la resina B comprende monómero de ácido itacónico, el comportamiento de amarilleamiento ha disminuido en alrededor de 10-20% en comparación con cualquiera de los ejemplos comparativos (Comp VII y Comp VIII) que no se preparaban usando monómero de ácido itacónico. La Resina D se basa en 15% de ácido itacónico y disminuye el amarilleamiento en aproximadamente 45% en comparación con Comp VII o Comp VIII.

Ejemplo 8 y Comp IX y X:

- 10 Una resina sólida derivada de un producto disponible comercialmente se preparó al separar por arrastre el disolvente de Uralac® HS 233 (de DSM bajo la marca comercial registrada) mediante destilación a vacío. A continuación, se obtuvieron algunas composiciones de revestimiento más al mezclar con un agitador de laboratorio normal 24 g de la resina sólida (obtenida anteriormente) con 13 g de diluyente de dipentaéster y 8 g de diferentes diluyentes, respectivamente, DOF (Comp IX), DOM (Comp X) o DOIt (Ejemplo 8), 2,0 g de Nuodex Ca 5, 0,4 g de Nuodex Co 10, 2,0 g de Nuodex Zr 12 y 0,4 g de Exkin 2. Las pinturas resultantes tenían un contenido de VOC de 51 g/l (calculado). Las propiedades de amarilleamiento se determinaron con los siguientes resultados:

Tabla 5

Ejemplo	Código del diluyente	Comportamiento de amarilleamiento		
		Valor inicial	Después de 1 semana	Después de 2 semanas
		b	$\Delta b$	$\Delta b$
Comp IX	DOF	5.67	1.40	2.90
Comp X	DOM	5.93	1.30	2.89
Ex 8	DOIt	6.08	0.21	1.26

- 20 Se puede observar a partir de la Tabla 5 que aunque solo 6% del aglutinante total en el Ejemplo 8 comprende monómero de ácido itacónico, y, aunque está presente sin reaccionar como un diluyente, el comportamiento de amarilleamiento del revestimiento resultante ha disminuido en más de 50% en comparación con cualquiera de los ejemplos comparativos (Comp IX o Comp X) que no se preparaban usando ácido itacónico como un diluyente. La ventaja en comparación con los diluyentes de maleato y fumarato es sorprendente dadas sus estructuras similares.
- 25 Las composiciones preparadas a partir de ácido itacónico como diluyente tienen propiedades de amarilleamiento especialmente ventajosas y así son realizaciones particularmente preferidas de esta invención.

Ejemplo 9 y Comp XI:

- 30 Se preparó una base de molienda al agua (base de molienda WB) al mezclar 20 partes de agua desmineralizada, 3,5 partes de Disperbyk 2015 (Byk; dispersante), 0,25 partes de Byk 024 (Byk; antiespumante), 1,3 partes de Rheolate 644 (Elementis; espesante) y 60 partes de Tioxide TR 92 (Huntsman; pigmento) usando un agitador de alta velocidad. Se obtuvieron composiciones de revestimiento adicionales a partir de la base de molienda WB (obtenida como se describe anteriormente) al mezclar con un agitador de laboratorio normal 24,8 g de, respectivamente, resina sólida E (Comp XI) o F (Ejemplo 9) con 30,8 g de base de molienda WB, 3,4 g de Rheolate 644, 0,32 g de Borch OxyCoat 1101 (Borchers; secador de metales) y el resto agua desmineralizada para obtener 100 g de pintura.
- 35 Las propiedades de amarilleamiento y secado se determinaron con los siguientes resultados indicados en las Tablas 6 y 7 posteriormente:

Tabla 6

Ejemplo	Código de la resina	Dureza de König	Brillo	Comportamiento de secado	
		Después de 2 semanas	Después de 1 semana	Libre de polvo	Libre de polvo
		segundos	20°/ 60°	horas	horas
Comp XI	E	11	75/85	3:30	3:30
Ej 9	F	10	79/87	4:15	4:15

Tabla 7

Ejemplo	Código de la resina	Comportamiento de amarilleamiento		
		Valor inicial	Después de 1 semana	Después de 4 semanas
		b	$\Delta b$	$\Delta b$
Comp XI	E	1,87	2,59	4,29
Ej 9	F	1,23	1,73	2,78

5 Se puede observar a partir de las Tablas 6 y 7 que la composición de revestimiento acuosa Ejemplo 9 que comprende Resina F basada en 15% de ácido itacónico forma un revestimiento que tiene amarilleamiento reducido en aproximadamente 35% en comparación con un ejemplo comparativo (Comp XI) no preparado usando ácido itacónico. Así, se puede observar que las emulsiones al agua de la invención también muestran amarilleamiento mejorado mientras que el solicitante ha encontrado que otras propiedades permanecen comparables a las resinas conocidas.

10

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de bajo VOC que comprende una resina alquídica insaturada P' obtenida mediante una reacción en un procedimiento (I) entre los siguientes componentes:

- 5 (A) Componente Opcional A que comprende de 0 a 30% en peso de colofonia natural, comprendiendo la colofonia de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno;
- (B) Componente B que comprende de 25 a 80% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;
- 10 (C) Componente Opcional C que comprende de 1 a 30% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo, que es reactivo como dienófilo y/o enófilo con el Componente B y/o el Componente A cuando esté presente;
- (D) Componente D que comprende de 1 a 40% en peso de al menos un alcohol polihidroxilado (poliol);
- (E) Componente Opcional E que comprende al menos un monómero distinto a cualquiera de los Componentes A a D;

15 siendo 100% el total de Componentes A a E;

para obtener la resina alquídica P', y a continuación

- 20 (II) en una etapa de combinación opcional, añadir el Componente C a la resina alquídica P' para formar una mezcla con la misma; estando presente el Componente C en una cantidad de 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes de los monómeros (A) a (E) anteriores;

donde el Componente C se usa al menos como un monómero en el procedimiento (I) y/o como un diluyente en la etapa de combinación (II);

donde la resina alquídica P' obtenida del procedimiento (I)

- 25 (i) tiene un índice de acidez de no más de 50 mg de KOH por g de la resina alquídica sólida;
- (ii) tiene un peso molecular medio en número (M<sub>n</sub>) de al menos 1.200 g/mol;
- (iii) opcionalmente tiene una longitud del aceite menor de 80 y en el caso de que el Componente C se use como un monómero en el procedimiento (I), la resina alquídica tiene una longitud del aceite menor de 80; y
- 30 (iv) opcionalmente, tiene un contenido renovable de al menos 50% en peso de componentes (A) a (E) cuando estén presentes;

donde un bajo VOC indica que la cantidad total de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 250°C que están presentes en la composición es menor de 100 g / l.

35 2. Una composición combinada de resina alquídica según la reivindicación 1, que comprende como un diluyente un Componente C seleccionado de ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico y/o mezclas de los mismos; y donde la cantidad de Componente C sin reaccionar presente como un diluyente es de 5 a 28 partes en peso con relación a la cantidad total de monómero A a E que es 100 partes en peso.

40 3. Una resina alquídica P'' insaturada de bajo VOC obtenida mediante una reacción en un procedimiento (III) entre los siguientes componentes:

- (A) Componente Opcional A que comprende de 0 a 30% en peso de colofonia natural, comprendiendo la colofonia de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno;

- (B) Componente B que comprende de 25 a 80% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{12-60}$  lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;
- (C) Componente C que comprende de 1 a 30% en peso de un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{5-6}$  etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo, que es reactivo como un dienófilo y/o enófilo con el Componente B y/o el Componente A cuando está presente;
- (D) Componente D que comprende de 1 a 40% en peso de al menos un alcohol polihidroxiado;
- (E) Componente Opcional E que comprende al menos un monómero distinto de cualquiera de los Componentes A a D;
- siendo 100% el total de Componentes A a E; y
- donde la resina alquídica P"
- (i) tiene un índice de acidez de no más de 50 KOH por g de la resina alquídica sólida P";
- (ii) tiene un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de al menos 1.200 g/mol;
- (iii) tiene una longitud del aceite menor de 80; y
- (iv) opcionalmente tiene un contenido renovable de al menos 50% en peso de los componentes (A) a (E) cuando estén presentes;
- donde el bajo VOC indica que la cantidad total de compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 250°C que están presentes en la resina alquídica es menor de 100 g/l.
4. Una resina alquídica según la reivindicación 3, que es al agua, y en la que opcionalmente se añade al menos un tensioactivo (preferiblemente una mezcla de tensioactivos no iónicos e iónicos) durante la reacción de los Componentes A a E.
5. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, que es al disolvente o es un sólido.
6. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el Componente A se selecciona del grupo que consiste en: ácido abiético, ácido palústrico, ácido levopimárico, ácido sandaracopimárico y/o mezclas de los mismos y la cantidad de Componente A es de 5% a 28% del monómero A a E total.
7. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que el Componente B se selecciona del grupo que consiste en: ácido palmitoleico, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido miristoleico, ácido erúcico, ácido gadoleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido  $\alpha$ -eleosteárico (ELA), ácido  $\beta$ -eleosteárico, ácido  $\alpha$ -linolénico (ALA), ácido licánico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido clupanodónico (DPA), ácido de Osbond, ácido docosahexaenoico (DHA) y/o ésteres adecuados de los mismos (preferiblemente ésteres glicéricos) y/o mezclas adecuadas de los mismos; y la cantidad de Componente B es de 30% a 75% del monómero A a E total.
8. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en la que el Componente C se selecciona de ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico y/o mezclas de los mismos; y la cantidad de Componente C como un monómero es de 5% a 28% del monómero A a E total.
9. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en la que el Componente D se selecciona de glicerol; pentaeritritol; manitol, sorbitol, isosórbido, sorbitano y/o mezclas de los mismos; y la cantidad de Componente D es de 5% a 28% del monómero A a E total.
10. Un procedimiento para elaborar una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, comprendiendo el procedimiento una etapa de cicloadición y una etapa de esterificación, realizándose estas etapas en cualquier orden, donde:
- (1) la etapa de cicloadición comprende hacer ciclorreaccionar
- el Componente (C) que es reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico  $C_{5-6}$  etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo

con al menos un componente reactivo con dienófilos y/o enófilos seleccionado de:

el Componente (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o

5 el Componente (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; y/o

un aducto alquídico formado al hacer reaccionar el Componente (D) que comprende un poliol con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B); y

(2) la etapa de esterificación que comprende hacer reaccionar

10 al menos un componente con funcionalidad ácido seleccionado de;

un aducto de alquídico con funcionalidad ácido formado al hacer reaccionar un Componente (D) con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B);

un Componente (A); y/o

un Componente (B); con

15 al menos un componente con funcionalidad hidroxilo seleccionado de;

un aducto alquídico con funcionalidad hidroxilo formado al hacer reaccionar un Componente (D) con al menos uno de un Componente (A) y/o un Componente (B); y

un Componente D; donde

al menos un Componente (B) está presente en las etapas de esterificación y/o cicloadición; y

20 al menos un Componente (D) está presente en las etapas de esterificación y/o cicloadición; y donde

el producto procedente de la etapa de cicloadición se usa como un componente en una etapa de esterificación posterior (procedimiento normal); o

el producto procedente de la etapa de esterificación se usa como un componente en una etapa de cicloadición posterior (procedimiento inverso) y

25 opcionalmente aceite que se usa para producir la resina alquídica está presente en una cantidad total de menos de 80 g de aceite por 100 g de la resina alquídica.

11. Un procedimiento normal según la reivindicación 10, que comprende las etapas de:

(1) hacer ciclorreaccionar en una primera etapa (de cicloadición)

30 (i) el Componente (C) que es reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster de mismo y/o un anhídrido del mismo,

con al menos uno de

35 (ii) el Componente opcional (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o

(iii) el Componente opcional (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;

para formar, a través de una reacción de cicloadición, un aducto alquídico que opcionalmente tiene funcionalidad ácido; seguido por

(2) esterificar en una segunda etapa (de esterificación) el aducto alquídico procedente de la primera etapa con al menos uno de:

- 5 (i) un Componente (D) que comprende un poliol; y/o
- (ii) un aducto alquídico adicional opcional preparado análogamente a como se describe en la primera etapa, opcionalmente de tal modo que el aducto alquídico adicional tenga funcionalidad hidroxil; y/o
- 10 (iii) un Componente opcional (B1) que es un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa;

para formar una resina alquídica;

12. El procedimiento inverso según la reivindicación 10, que comprende las etapas de:

(1) esterificar en una primera etapa un Componente (D) que comprende un poliol con al menos uno de

- 15 (i) un Componente (A) que comprende una colofonia natural que comprende de 40 a 80 partes por cien en peso de colofonia de un ácido monocarboxílico insaturado que comprende al menos un resto ciclohidrocarbo C<sub>15-25</sub> capaz de sufrir una reacción de Diels Alder o eno; y/o
- (ii) un Componente (B) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado;

20 para formar, a través de una reacción de esterificación, un aducto alquídico que opcionalmente tiene funcionalidad hidroxil; seguido por

(2) hacer ciclorreaccionar en una segunda etapa (de cicloadición) el aducto esterificado procedente de la primera etapa con:

- 25 (i) un Componente (C) reactivo como un dienófilo y/o enófilo y que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo; y
- (ii) opcionalmente un Componente (B1) que comprende un ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>12-60</sub> lineal que comprende al menos un doble enlace etilénicamente insaturado conjugado; que puede ser igual o diferente al Componente (B) si está presente en la primera etapa

30 para formar una resina alquídica.

13. Una resina alquídica obtenida mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

35 14. Un procedimiento para elaborar una composición de resina alquídica según la reivindicación 1 o 2, que comprende la etapa de combinar la resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 y 13 con un diluyente del Componente (C1) que comprende ácido hidrocarbocarboxílico C<sub>5-6</sub> etilénicamente insaturado, un éster del mismo y/o un anhídrido del mismo, que puede ser igual o diferente a cualquier Componente (C) usado en el procedimiento usado para preparar la resina alquídica.

40 15. Una composición de resina alquídica obtenida mediante un procedimiento según la reivindicación 14.

16. Una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 y/o 13 y/o una composición de resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y/o 15.

45 17. Una composición de revestimiento según la reivindicación 16, que es al agua.

18. Una composición de revestimiento según la reivindicación 16, que es al disolvente.

19. Una composición de revestimiento según la reivindicación 16, que es una composición de revestimiento en polvo.

5 20. Un sustrato y/o artículo que tiene revestida sobre el mismo una composición de revestimiento (opcionalmente curada) de cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19.

10 21. Un método para usar una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 y/o 13 y/o una composición de resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y/o 15, para preparar una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19.

15 22. Un método para preparar un sustrato y/o artículo revestido que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 a un sustrato y/o artículo; opcionalmente secar la composición in situ y/u opcionalmente curar la composición in situ para formar un revestimiento sobre el mismo.

20 23. Uso de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 con el propósito de obtener un sustrato y/o artículo revestido según la reivindicación 20, donde el revestimiento del mismo exhibe amarilleamiento reducido; donde

el amarilleamiento reducido se define como que el revestimiento tiene un valor de  $\Delta b$  de al menos 6% inferior que el  $\Delta b$  de un revestimiento de referencia,

25  $\Delta b$  es una medida del incremento en el color amarillo a lo largo del tiempo y se define como la diferencia en los valores de b (medidos en el método de la prueba de amarilleamiento descrito en la presente memoria) de un revestimiento inmediatamente después de la aplicación y el mismo revestimiento medido una semana después de que se aplicaran los revestimientos; y

30 el revestimiento de referencia se define como un revestimiento preparado a partir de una composición idéntica a la usada para preparar la composición de revestimiento de las reivindicaciones 16 a 19, con la excepción de que todo el Componente C usado en la composición de revestimiento de las reivindicaciones 16 a 19 (ya esté presente como un monómero y/o como un diluyente) se reemplaza por el mismo peso total de ácido maleico, anhídrido y/o éster (a partir del mismo alcohol que para el Componente C) dependiendo de si el Componente C es un ácido, un anhídrido o un éster.