

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 194**

51 Int. Cl.:

C08G 63/48 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

C08L 67/08 (2006.01)

B01F 3/08 (2006.01)

B01F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2011 PCT/FR2011/052208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12042153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2011 E 11773751 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2622000**

54 Título: **Resina de poliéster a base de ácidos grasos de longitud en aceite corta, dispersiones acuosas y revestimientos relacionados**

30 Prioridad:

27.09.2010 FR 1003817

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

02.10.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**HERVE, GRÉGOIRE;
BEURDELEY, PATRICIA y
KURCZAK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 635 194 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

Resinas de poliéster a base ácidos grasos de longitud en aceite corta, dispersiones acuosas y revestimientos relacionados.

5 La invención se relaciona con una dispersión acuosa de resina de poliéster a base de ácidos grasos, en particular de resina alquídica, que tienen una longitud en aceite corta o incluso nula, modificada a proporción elevada por colofano o sus derivados sin ninguna presencia de solvente orgánico en las aplicaciones como ligante en los revestimientos, y en particular, en los revestimientos acuosos para adhesivos, pinturas, lacas, primarios o barnices. La resina de poliéster, y en particular alquídica, de esta dispersión, utiliza un fuerte contenido de materias primas de origen renovable y tiene rendimientos específicos, en particular concernientes al desarrollo de dureza con el tiempo después de la aplicación y reducción del amarilleamiento. En particular, la nueva dispersión de resina puede ser utilizada como ligante en composiciones acuosas de revestimientos decorativos e industriales, capaces de secarse al aire, con o sin agente secante.

10 Los alquídicos en medio solvente orgánico, de otra forma denominados solvatados, son resinas bien conocidas, desde hace tiempo por el experto en la técnica, utilizados, como regla general, en los revestimientos y formulaciones de pinturas decorativas e industriales. Para responder a cuestiones de comodidad de utilización, olor y toxicidad, las emulsiones de alquídicos específicas han sido desarrolladas, y puestas en el mercado después de aproximadamente veinte años, con niveles de rendimiento interesantes en términos de brillo, secado, aspecto, barra, color, estabilidad, olor. Una solución técnica de empleo convencional, utilizada para formar emulsiones de alquídicos estables, con el tiempo, consiste en utilizar una combinación de un tensioactivo no iónico con un tensioactivo aniónico como se describe en WO 2008/076360.

15 A pesar de estas mejoras, falta mejorar todavía ciertos parámetros y rendimientos tales como la resistencia al amarilleamiento, la resistencia al bloqueo, a la dureza, a la sensibilidad al agua y la biodegradabilidad. La tendencia al amarilleamiento es una característica natural e intrínseca de las resinas alquídicas, limitando así su empleo en aplicaciones finales bien específicas como en capas primarias, lacas, madera, acabados (trim). Las primeras emulsiones de alquídicos descritas en la literatura se relacionan con alquídicos que tienen longitudes en aceite importantes y en el orden de 65 a 82% como se describe en Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects 1995, 94, 161-171. La emulsificación de resinas de longitud en aceite más reducida es relativamente delicada de emplear, por el hecho de la afinidad más débil de los tensioactivos con la resina como se explica en Prog. Org. Coat. 1994, 24, 281-97. No obstante, hoy en día, los productos comerciales exhiben una longitud en aceite media del 50% como se describe en WO 2009/140192 o incluso una longitud en aceite más corta hasta aproximadamente 40% para las longitudes en aceite más bajas, como se describe en Prog. Org. Coat. 2000, 40, 253-266 o aún más recientemente en WO 2008/076360. La US 4,039,495 describe ya composiciones de revestimiento en dispersión en agua de resinas alquídicas cortas en aceite que tienen un índice de acidez elevado, y neutralizadas por una amina, y de 20 a 55% en peso con respecto al alquídico de tris(hidroxitometil)nitrometano para mejorar la flexibilidad de revestimiento sin pérdida de dureza. La US 2007/0167603 describe emulsiones de alquídicos para barniz que contienen una resina alquídica A insoluble en agua y una resina alquídica B soluble en agua utilizada como resina emulsificante. Para un uso más sistemático y universal, es necesario encontrar soluciones que garanticen productos que desarrollen menos amarilleamiento para las aplicaciones de gran envergadura como murales o sobre techos. Hoy en día como estas aplicaciones son casi exclusivamente reservadas a las emulsiones acrílicas reconocidas después de mucho tiempo por su buena resistencia al amarilleamiento y a la oxidación pero las emulsiones acrílicas tienen inconvenientes tales como el brillo más débil, la sensibilidad al agua (más débil resistencia al agua), y menor buena resistencia química.

20 La dispersión de resina de la presente invención se propone remediar los inconvenientes citados del estado de la técnica, permitiendo una dispersabilidad en agua elevada sin necesidad de solventes orgánicos en ausencia de grupos que hagan la resina autodispersable. Esta actitud hace posible la obtención de dispersiones de resinas sin ningún solvente orgánico ni coloides protectores y estables para el almacenamiento y la obtención de los revestimientos relacionados con un brillo y una dureza elevada, y por su carácter hidrófobo, una resistencia al agua elevada, al tener una resistencia elevada al amarilleamiento con el tiempo. Una ventaja suplementaria a parte del secado de las dispersiones de resinas, según la presente invención, es el desarrollo más rápido con el tiempo de una dureza elevada y estable y esto sin necesidad de la adición sistemática de agente de secado de tipo Co (cobalto). Esto lleva así a una solución amigable para el hombre y para su ambiente por el hecho de la ausencia al haber disolventes orgánicos en la dispersión en ausencia de agentes secantes en el secado y también por la selección de materias primas esenciales, en la medida en que un fuerte contenido de estas materias primas es de origen renovable y durable y puede igualmente conducir a estructuras químicas más fácilmente biodegradables. Las dispersiones de la invención y los revestimientos que de ella resultan son así favorables con respecto al ambiente, presentando rendimientos de aplicación al menos idénticos, sino mejorados con respecto a los revestimientos acuosos convencionales. En complemento a la protección del ambiente, conviene subrayar la naturaleza fuertemente renovable de los dichos ligantes acuosos según la presente invención, los cuales se preparan principalmente a partir de colofano y de materias grasas naturales. Esta ventaja es notable puesto que, en ciertos casos como la proporción de materias de primas renovables alcanza una tasa de 100% sobre la composición global de la resina (tensioactivos excluidos) de la dicha dispersión. Esto permite la fabricación de este nuevo tipo de dispersión de resina, utilizado como ligante, principalmente de la disponibilidad durable y estacional de las dichas materias primas. Esto mismo permite también limitar el impacto ambiental a través de una

huella de carbono reducida y de un ciclo de vida mejorado. Estos dos parámetros reflejan el impacto de los productos fabricados sobre el medio ambiente y la salud. Los dichos recursos renovables o biorrecursos que dicen en particular disminuir las emisiones de gas con efecto de invernadero tales como el dióxido de carbono.

5 Con este objetivo, como la presente invención propone una gama de dispersiones de resinas de poliéster a base de ácidos grasos oxidables y/o no oxidables, en particular de resinas alquídicas, una longitud en aceite corta fuertemente
 10 reducida o nula, para su colocación en dispersión en agua con la ayuda de tensioactivos, y capaces de endurecerse de manera importante sin aporte excesivo de ácidos o de ácidos grasos insaturados. Estas dispersiones, denominadas comúnmente "emulsiones" dan después de la aplicación sobre un sustrato, revestimientos estables con el tiempo y garantizan una evolución de amarilleamiento débil, así como un desarrollo de dureza importante después de la
 15 aplicación y el secado, y esto a pesar de la longitud en aceite fuertemente reducida o nula. La misma capacidad de ciertas resinas con longitud de aceite muy débil con el particular de 0 a 15%, para endurecerse fuerte y rápidamente con el tiempo de secado, y sobre todo sin aporte necesario de un agente de secado, es una ventaja significativa en el contexto ambiental actual. Más particularmente, en este contexto, el empleo de sistemas secantes sin Co es una necesidad cada vez más importante, teniendo en cuenta las restricciones ambientales crecientes en el uso del cobalto como agente secante.

Más particularmente con la resina de la dispersión según la invención, con longitud en aceite nula (0%) o una longitud en aceite que va hasta 5% (significando un rango de longitud en aceite de 0 a 5%), además de su aptitud para ser
 20 utilizada como resina para atender dispersiones acuosas para revestimientos acuosos, como será descrito más arriba, tiene igualmente la aptitud de ser utilizada como resina ligante para revestimientos no acuosos y más particularmente para las aplicaciones de biocomponentes, por ejemplo, como resinas de revestimientos "en bucle" para aplicación sobre chapas metálicas. Se tienen las mismas mejoras de rendimiento que con los revestimientos acuosos, principalmente en términos de dureza y resistencia química por ejemplo. Los alquídicos son oligómeros tradicionalmente obtenidos por policondensación entre diácidos y polioles en presencia de una proporción más o
 25 menos importante de "aceite" o de "aceites grasos insaturados oxidables". Los diácidos y los polioles empleados habitualmente para formar estructura polimérica son el anhídrido ftálico, el ácido isoftálico, el pentaeritritol y la glicerina (o glicerol). Los pesos moleculares medios en número Mn pueden variar así entre 1 000 y 10 000 g/mol todo en función de la relación OH/CO₂H (hidroxi/carboxilo) utilizada. Los monóxidos tales como el ácido benzoico y el colofano (que contiene principal y mayoritariamente ácidos resínicos naturales tales como ácidos abiéticos que comprenden ácidos deshidroabiéticos, ácidos primarios, ácidos mercúricos y ácidos comúnicos) pueden ser agregados en los alquídicos
 30 como componente ácido. Estos componentes permiten así disminuir la longitud en aceite y aumentar la dureza del alquídico. Por el contrario, la reducción de la longitud en aceite hace la resina menos fácil dispensable en el agua con tensioactivos sobre todo sin la ayuda de solvente. Según Paintindia, noviembre. 2007, 61-65, es indispensable utilizar solventes orgánicos para facilitar la dispersión en agua, pero la presencia de tal solvente orgánico no es compatible con un respeto ambiental como el exigido en la presente invención. Al reducir la longitud del aceite en ciertos
 35 alquídicos, hemos encontrado de manera inesperada que el colofano utilizado en las condiciones de la invención permite facilitar considerablemente el desarrollo con el tiempo de la dureza de los revestimientos, en particular revestimientos de alquídicos, formados así sin secado oxidativo denominado sin secado e igualmente facilitar la dispersión acuosa de la resina sin ninguna necesidad de solvente orgánico ni coloide protector. La dureza relacionada al endurecimiento observado de la resina aumenta con el transcurso del tiempo después de la aplicación de la
 40 composición de revestimiento y ofrece una excelente duración final a la película, netamente superior a las registradas para las emulsiones de alquídicos tradicionales, teniendo longitudes en aceite comprendidas usualmente entre 40 y 85%.

La invención se relaciona en principio a una dispersión acuosa de resina de poliéster a base de ácidos grasos, corta
 45 en aceite o longitud en aceite nula, modificado por colofano y/o sus derivados. Estas resinas son utilizables como ligantes orgánicos o dispersión acuosa para revestimientos acuosos. Más particularmente, la resina con longitud en aceite nula (0%) o con longitud en aceite que llega hasta el 5%, es igualmente utilizable como ligante orgánico para revestimientos no acuosos biocomponentes (2K), en particular para "bucle" o "chapa" metálica y de preferencia para acero galvanizado.

El objeto de la invención se relaciona con una dispersión acuosa de resina que comprende al menos una resina
 50 modificada tal como se define aquí más arriba según la invención o al menos una composición de ligante orgánico que comprende al menos una resina tal como se define aquí más arriba.

Otro objeto de la invención se relaciona con un procedimiento de la dicha dispersión acuosa según la invención.

La invención cubre igualmente una composición de revestimiento que comprende al menos una dispersión acuosa como se define según la invención.

55 La invención se relaciona también con la utilización de dispersiones acuosas según la invención, en calidad de ligante en composiciones de revestimiento.

Por lo tanto el primer objeto de la invención se relaciona con una dispersión acuosa de resina, dispersión que comprende al menos una resina de poliéster, en particular una resina alquídica, resina que:

- está hecha a base de al menos de un ácido graso

- tiene una longitud en aceite nula (0%) y una longitud en aceite entre 0 y 35%, de preferencia superior a 0 y hasta 25%, más preferiblemente hasta 15%

5 -tiene una relación en peso de ácidos (monoácidos) grasos oxidables con relación a los ácidos grasos globalmente, de 0 o superior a 0 y llegando hasta 1

10 - está hecha a base de un componente ácido que comprende al menos dicho ácido graso, de 30 a 85%, y de preferencia de 35 a 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75 por ciento en peso total con respecto al peso total de la dicha resina, de colofano y/o de derivados de colofano que llevan al menos una función ácido carboxílico, y más particularmente para sus derivados maleinizados (derivados maleinizados del colofano), que llevan de 3 a 4 funciones carboxílicas donde la dicha dispersión comprende al menos una composición de ligante orgánico que comprende al menos una tal resina como se define aquí más arriba.

15 Según un modo preferido, la resina de la dispersión según la invención comprende menos del 5%, de preferencia menos del 3% en peso, y más preferiblemente ninguno (0%) de compuesto aromático, como, por ejemplo, de tipo ftálico (anhídrido o ácido ftálico, isoftálico, trimelítico, o incluso tereftálico), a parte de los derivados del colofano eventualmente utilizados. Por "derivados del colofano", se entienden derivados naturales como el ácido deshidroabiético.

20 La resina de la dispersión según la invención es, según otro caso preferido, hecha a base de un componente ácido que comprende además del dicho ácido graso, además del dicho colofano y/o además de los dichos derivados de colofano, al menos un compuesto ácido que tiene al menos una función ácido carboxílico y una funcionalidad global de 2 a 3, funcionalidad global que incluye la función ácido y una eventual otra función posible, siendo escogido dicho compuesto entre dos puntos poliácidos saturados o poliácidos etilénicamente insaturados o de hidroxiácidos. Los poliácidos saturados no tienen insaturación etilénica reactiva fuera de su utilización y pueden ser derivados de poliácidos insaturados, que tienen al menos una insaturación reactiva, por hidrogenación de estos hidroxiácidos insaturados. Más particularmente, la resina de la dispersión según la invención puede ser hecha a base de un
25 componente ácido que comprende al menos dos entre los dichos compuestos ácidos, con al menos uno escogido entre poliácidos saturados y otro escogido entre poliácidos insaturados, esto además del dicho ácido graso dicho colofano y/o de los dichos derivados de colofano. Como poliácido saturado conveniente según la invención, se puede escoger entre el ácido o anhídrido correspondiente a: ácido succínico de funcionalidad 2, ácido adípico de funcionalidad 2, ácido sebásico de funcionalidad 2, ácido dodecanodioico de funcionalidad 2, ácido cítrico de funcionalidad 3, el dímero del ácido graso en C₃₆ de funcionalidad 2 a 2,2 o el trímero de ácido graso en C₅₄ de funcionalidad 2.5 a 3. Como poliácido insaturado conveniente, se puede escoger entre el ácido y/o el anhídrido existente correspondiente a: ácido itacónico de funcionalidad 2, ácido maleico o fumárico de funcionalidad 2 o ácido tetrahidroftálico (THP) de funcionalidad 2. Entre los poliácidos preferidos, se pueden citar los poliácidos que comprenden al menos un dímero en C₃₆ y/o trímero C₅₄ de ácido graso. Como se definió aquí más arriba, el dicho
30 compuesto ácido, que tiene al menos una función carboxílica y que tiene al menos una funcionalidad global de 2 a 3, puede ser escogido igualmente entre los hidroxiácidos que pueden así estar presentes en dicho compuesto ácido además de los ácidos grasos y del colofano y sus derivados. Como hidroxiácidos preferidos que pueden estar aquí presentes, se pueden citar el ácido glicólico o el ácido láctico.

40 A partir de la combinación de varios poliácidos y monoácidos es utilizada a continuación con el fin de utilizar las propiedades físico-químicas de la resina, en particular de las alquílicas, y más particularmente para tener el compromiso deseado de dureza/flexibilidad. La incorporación de la resina según la invención, particularmente de las alquílicas, de derivados de ácidos aromáticos como los (ftálicos y/o anhídrido) o benzoicos (monoácido) es posible más de preferencia que una taza de al menos 5% en peso más preferiblemente con menos de 3% en peso. Aún más preferiblemente, no hay ningún derivado aromático (0% de aromáticos) a parte de los derivados de colofano como se describe aquí más arriba. La presencia de un componente monoácido tal como los ácidos abiéticos o pimáricos, en particular del colofano y/o de sus derivados, y más particularmente a una taza también importante, constituye también el elemento esencial de la invención para permitir las propiedades particulares observadas. La taza de colofano es elevada y varía de 30 a 85%, de preferencia de 35 a 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75%. Los ácidos grasos utilizados, teniendo en cuenta su origen natural, son mezclas que comprenden ácidos
45 grasos saturados, insaturados con insaturaciones no conjugadas y con insaturaciones conjugadas. Estos ácidos grasos, así como los ácidos grasos diméricos y/o triméricos sintetizados a partir de estos mismos ácidos grasos naturales, aportan la suavidad y la flexibilidad necesaria al ligante y al revestimiento obtenido que de allí resulta.

El término "ácidos grasos" definido como más largo significa como un ácido carboxílico de C₁₂ a C₅₄.

55 El término "longitud en aceite", tal como se utiliza en la presente invención significa, el porcentaje % en peso con respecto al peso total de la resina, del peso total "monoácidos grasos" o de aceites o de derivados estandarizados de aceites (el estandarizado es un producto resultante de la reacción a alta temperatura, 250-300°C de un a mezcla de aceite y de ácidos grasos), expresándose este porcentaje en peso en el peso equivalente de derivados triglicéridos (aceites) que corresponden a los ácidos grasos, siendo los dichos ácidos grasos "oxidables". Todo cálculo en mención

de esta característica en la presente invención está basada en esta definición. El término de "ácidos grasos oxidables" significa, según la presente invención, los ácidos grasos o derivados (aceites o estandolizados) que tienen un índice de yodo superior o igual a 80 mg de yodo/g de producto. Los dichos monoácidos o triglicéridos (aceites) pueden ser mezclas de origen natural, que comprenden hasta 30% en peso de ácidos grasos saturados.

- 5 De preferencia, la tasa de saturación oxidable (reactiva al aire) de la resina de la invención es nula (0) o superior a 0 y va hasta 0,25 y de preferencia hasta 0,15 mmol de dobles enlaces oxidables por gramo de resina seca (no diluida).

Según la posibilidad particular, la resina de la dispersión según la invención está basada en un componente alcohólico que comprende al menos un poliol de funcionalidad que va de 2 a 10 y de preferencia de 3 a 6. Los polioles convenientes según la invención pueden ser seleccionados entre: etilenglicol, polietilenglicol, de preferencia de masa molecular media en número Mn que va de 300 a 6.000, propilenglicol (propano diol-1, 2), 1, 3-propanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano o trimetanol etano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, metil glucósido, poliglicerol, en particular oligómeros de glicerol, como el poliglicerol-3 (trímero del glicerol) y decaglicerol y de preferencia, los oligómeros de glicerol y sus mezclas, tales como el poliglicerol-3 el cual poliglicerol-3, es una mezcla de oligómeros de glicerol (glicerina oligomerizada) con presencia oligómeros que contienen en peso de 30 a 55% de trímero de glicerol que constituye el oligómero predominante) producto comercializado por Solvay. El poliol más preferido es el poliglicerol-3 que es oligomerizado hasta un peso molecular claramente superior al de la glicerina, con una funcionalidad que va de 5 y 6. Gracias a su masa molecular más elevado y a su funcionalidad elevada, este poliol permite aumentar más eficazmente el peso molecular de la resina, en particular de la resina alquídica, garantizando completamente una distribución molecular más estrecha.

- 20 La resina preferida de la dispersión según la invención tiene un índice de ácido inferior a 8 y un peso molecular medio en número Mn que va de 1 000 a 10 000 g/mol, medido por GPC en THF y expresado en equivalentes de poliestireno.

La Tg de la resina de la dispersión según la invención, medida por DSC, medida después de dos pasos a una velocidad de barrido en temperatura de 10°C/min, puede variar de -40 a 50°C, y de preferencia -20 a 35°C.

- 25 Más particularmente, según una primera versión, la dicha resina tiene una longitud en aceite que está comprendida entre 0-35%, y de preferencia es superior a 0 y va hasta 25%, y más preferiblemente hasta 15%, con presencia de al menos un ácido (monoácido) graso oxidable. Esto quiere decir que la dicha resina comprende una estructura oxidable al aire. En un caso más particular de esta versión de resina oxidable, la tasa de insaturación oxidable de la dicha resina es superior a 0 y puede llegar hasta 0,25, y de preferencia hasta 0,15 mmol de dobles enlaces oxidables por gramo de resina seca. En tal caso (resina con estructura oxidable), el dicho ácido graso es seleccionado entre los monoácidos grasos de origen vegetal o animal de preferencia con C₁₆ a C₂₄, con un índice de yodo medio que va de 100 a 200.

Según la definición dada de la invención, el ácido graso puede ser un ácido graso (monoácido graso) oxidable o un ácido graso no oxidable, en particular un poliácido como oligómeros de ácidos grasos y en particular los dímeros y/o trímeros de ácidos grasos con C₃₆ y C₅₄ respectivamente. El dicho ácido graso puede ser oxidable y seleccionado entre los ácidos grasos de aceite de soja, girasol, sebo (TOFA), ricino, ricino deshidratado, linaza, colza, siendo utilizados los dichos ácidos grasos como tales o en forma de aceites (triglicéridos de ésteres) correspondientes al ácido graso o bajo la forma de estandolizados correspondientes de aceites de ácidos grasos. Los dichos estandolizados bien conocidos por el hombre experto en la técnica, son en efecto derivados de aceites de ácidos grasos obtenidos a alta temperatura por estandolización de estos aceites. Estos casos de ácidos o de aceites de ácidos grasos tienen insaturaciones oxidables como se definió más arriba según la característica de índice de yodo superior o igual a 80 mg de yodo por gramo de producto ácido o aceite o estandolizado de aceite de ácidos grasos.

- 40 Según una versión preferida de la resina de la dispersión según la invención, está hecha a base de un poliácido que comprende al menos un dímero de ácido graso con C₃₆ y/o un trímero de ácido graso en C₅₄ y a base de un poliol que comprende al menos un oligómero de glicerol y/o el pentaeritritol y/o el dipentaeritritol, de preferencia una mezcla de oligómeros de glicerol que comprende el trímero de glicerol, más particularmente el poliglicerol-3.

- 45 Según una versión más particular, la resina poliéster de la dispersión según la invención es una resina alquídica, con una tasa en aceite (longitud en aceite) superior a 0%, y de preferencia tiene hasta 25%, más preferiblemente hasta 15%.

Otra categoría de resina de la dispersión según la invención tiene una longitud en aceite o una tasa de aceite nula (0%) y se denomina comúnmente "libre de aceite", siendo seleccionado el dicho ácido graso entre ácidos grasos no oxidables y por lo tanto, con una tasa correspondiente de insaturación oxidable que es de 0 mmol por gramo de resina seca. En este caso, el dicho ácido graso es de preferencia seleccionado entre ácidos grasos saturados (comprendiendo ácidos grasos inicialmente oxidables que han sido hidrogenados y por consecuencia se hacen no oxidables) o entre los oligómeros de ácidos grasos, de preferencia los dímeros en C₃₆ (dímeros que comprenden los hidrogenados) y/o los trímeros en C₅₄ (trímeros que comprenden los hidrogenados). De preferencia, tal resina (0% de aceite) está hecha a base de un componente alcohólico que comprende como poliol un oligómero de glicerol, de preferencia una mezcla de oligómeros de glicerol, y más preferiblemente poliglicerol-3 y como ácido graso un dímero de ácido graso en C₃₆ y/o un trímero de ácido graso en C₅₄ (hidrogenados o no). Una resina con comportamiento

comparable, en particular para sistemas de revestimientos de doble componente, es igualmente una resina que tiene una tasa de aceite que llega hasta 5% la cual además del dicho ácido graso seleccionado entre los ácidos grasos no oxidables, tales como los definidos aquí más arriba, comprende (además) en proporciones minoritarias en peso, un ácido graso oxidable que lleva a que la dicha tasa de aceite llegue hasta 5%. El dicho ácido graso oxidable, minoritario en este último caso, puede estar presente como ácido residual con el colofano utilizado: por ejemplo, el colofano de "sebo" comprende en proporciones débiles (alrededor de 4%) de ácidos grasos de sebo que es oxidable. Así, como en este caso en particular, el dicho ácido oxidable puede estar presente igualmente o añadido en tales proporciones minoritarias para llegar a una longitud en aceite que puede llegar hasta 5%.

5 La preparación de la dicha resina de la dispersión según la invención, en particular alquídica se realiza por reacción de policondensación bajo atmósfera inerte a temperaturas estándar comprendidas entre 180°C y 300°C, de preferencia entre 250°C a 270°C, y más preferiblemente con la aplicación de un vacío (presión reducida) de nivel medio que tiene de 50 a 250 mm de Hg, al final de la policondensación con el fin de reducir los tiempos de reacción.

10 Es posible, con el fin de evitar y/o reducir la desventaja y la oxidación del colofano durante la síntesis, utilizar aditivos, antioxidantes en particular, tales, como los empleados en la preparación de ésteres de colofano utilizados en particular para los adhesivos: sulfitos de fenol, paraformaldehído, ácido hipofosforoso, trialquil o trifenil fosfitos. Una lista más exhaustiva de aditivos que pueden ser utilizados con este objetivo está descrita en la US 4,744,925, columna 2, líneas 50-62, la cual se incorpora aquí como referencia.

Según la invención alternativamente la dicha dispersión puede comprender una composición de ligante orgánico que comprende al menos una resina tal como se define aquí más arriba.

20 Según un caso más preferido, esta composición comprende al menos dos resinas y más precisamente, además de la primera resina tal como se define según la invención aquí más arriba, comprende al menos una segunda resina diferente de la primera, y siendo esta segunda resina seleccionada entre las resinas de poliésteres a base de ácidos grasos, de preferencia entre las resinas alquídicas modificadas. Por lo tanto de preferencia, los dichos poliésteres a base de ácidos grasos son alquídicos modificados químicamente escogidos entre: alquídicos siliconados, alquídicos uretanos, híbridos alquídicos-acrílicos. Estas composiciones de ligantes pueden así ser utilizadas en la preparación de soluciones acuosas de la invención, para revestimientos acuosos.

25 La dispersión acuosa de resina según la presente invención comprende por lo tanto al menos una resina como se define aquí más arriba o al menos una composición de ligante tal como se define aquí arriba. Según una variante particular preferida de esta dispersión acuosa según la invención, comprende además de la dicha resina o de la dicha composición de ligante, las dos como se definen según la invención descrita aquí más arriba, al menos un tensioactivo seleccionado entre: al menos un tensioactivo iónico o al menos un tensioactivo no iónico o al menos un tensioactivo de estructura mixta y con una tasa global en peso con respecto a la dicha resina que va de 2 a 15%, de preferencia de 5 a 10%. Según la presente invención un tensioactivo, de estructura mixta es un tensioactivo que comprende a la vez una estructura no iónica, tal como un segmento polioxialquilenol (más particularmente unidades oxietileno y/o oxipropileno) y una estructura aniónica (como por ejemplo un grupo sulfonato o sulfato o fosfato o fosfinato) sobre la misma molécula o cadena molecular. Ejemplos de tales tensioactivos, se pueden citar los ésteres fosfonato o sulfato o fosfato o fosfinato de alcoholes poliésteres o de alcoholes grasos alcoxilados, con estructuras no iónicas (poliéster) y aniónicas (sulfato, sulfonato o fosfato o fosfinato), combinados sobre la misma molécula. La dispersión según la invención, puede tener un extracto seco que va desde 30 a 70% y de preferencia de 40 a 60% y un tamaño medio de partículas que va de 100 a 500NM. La dispersión preferida según la invención está exenta de todo solvente orgánico, lo que significa, según la presente invención, una tasa correspondiente de compuestos orgánicos volátiles (COV o en inglés VOC) en la dicha dispersión, inferior a 1.000 ppm, de preferencia inferior a 500 ppm y más preferiblemente inferior a 100 ppm.

30 Aún más particularmente, la dispersión acuosa de resina, según la presente invención, es una mezcla de, o comprende en mezcla, una primera dispersión acuosa de resina tal como se define según la invención como se describió aquí más arriba y al menos una segunda dispersión de resina, siendo esta segunda dispersión diferente de la primera dispersión, siendo seleccionada esta segunda dispersión de resina entre las dispersiones de alquídicos, eventualmente modificados o las dispersiones (o emulsiones) acrílicas, comprendiendo estireno-acrílico, o las dispersiones de otros polímeros y en particular las dispersiones de poliuretanos, de poliésteres saturados o insaturados. Según este caso particular de dispersión acuosa, la tasa en peso de la dicha primera dispersión varía de 50 a 99.5%. Las dichas dispersiones de alquídicos modificados que pueden convivir para la dicha segunda dispersión, según este caso particular son escogidas entre las dispersiones de alquídicos modificadas con acrílico, estireno, estireno-acrílico, vinílico, silicona o uretano. La dicha segunda dispersión es seleccionada igualmente de manera que sea compatible con la primera dispersión acuosa tal como se define según el caso particular de dispersión y más particularmente, está hecha a base de una resina o de un polímero que es compatible con la resina de la presente invención, una resina que tiene como especificidad una longitud en aceite fuertemente entre reducida o nula.

Otro objetivo de la invención se relaciona con un procedimiento de preparación de la dicha dispersión acuosa, procedimiento que comprende una etapa de emulsificación a una temperatura de 30 a 90°C, de preferencia de 50 a 85°C de al menos una resina y/o de al menos una composición de ligante orgánico, siendo la resina y la composición

de ligante orgánico tales como se definen aquí más arriba según la invención, por inversión de fase en un reactor agitado a través de un sistema de agitación con doble flujo.

En efecto, las resinas, después de la fase final de policondensación, son reenfríasdas a 120-180°C y en seguida son transferidas a un emulsificador para ser allí dispersadas en agua en presencia de tensioactivos. La emulsión se obtiene de preferencia por la técnica de inversión de fase con la ayuda de un reactor agitado a través de un sistema de doble flujo a una temperatura comprendida entre 30°C y 90 °C, de preferencia a 50-85°C. La técnica de emulsificación en vía directa no es incompatible con este tipo de resina. La temperatura impuesta a parte de la inversión de fase es ajustada en función de la viscosidad intrínseca con calor de la resina poliéster o alquídico. La resina es emulsionada, a pH neutro o ligeramente alcalino, a través de la neutralización más o menos parcial de las funciones carboxílicas residuales, según un procedimiento estándar que asocia un tensioactivo o de preferencia una mezcla de tensioactivo iónico (aniónico) y de tensioactivo no iónico. Para estos dos tipos de procedimientos, se utilizan al menos un tensioactivo. Este tensioactivo es seleccionado entre tensioactivos iónicos, de preferencia aniónicos y/o no iónicos y/o híbridos de estructura mixta (que conllevan en la misma molécula una estructura no iónica como la etoxidada y/o propoxidada y una estructura aniónica). La presencia de tensioactivos mejora la estabilidad de la dispersión evitando así los fenómenos de sedimentación y/o de coalescencia en el transcurso del procedimiento de conformación por calor y durante el almacenamiento/uso del producto. Un criterio de selección de los tensioactivos no iónicos utilizados es el índice HLB (Balance hidrofílico lipofílico) que representa la relación de las características hidrófilas e hidrófobas del tensioactivo. De preferencia, una asociación de un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico, es preferible para obtener dispersiones estables y de tamaño pequeño de partícula, de preferencia inferior a 300 nm. Entre los tensioactivos aniónicos convenientes para esta invención, se pueden citar las sales de sodio, litio, potasio, amonio o magnesio, alquil éter sulfatos con el alquilo variando de C₈ a C₁₈ o alquil benceno sulfonatos o alquil sulfatos en C₁₂, ésteres alquil fosfato o alquil sulfosuccinatos o incluso jabones obtenidos a partir de los ácidos grasos correspondientes. Los tensioactivos aniónicos son preferiblemente utilizados con al menos un tensioactivo no iónico. Como ejemplo de tensioactivos mixtos (estructura mixta no iónica + aniónica) se encuentran los sulfonatos o fosfonatos de alquil fenol alcoxilados. Los tensioactivos no iónicos pueden ser utilizados solos, pero de preferencia, están en combinación con un tensioactivo aniónico. Como ejemplos preferidos de los tensioactivos no iónicos convenientes, se pueden citar: alcoholes grasos en C₁₂ - C₁₈, etoxilados (6 a 50 OE), los alcoholes grasos ISO C₁₀ etoxilados (6 a 50 OE), los alcoholes grasos monorramificados en C₁₀ - C₁₈, etoxilados (6 a 50 OE), los ésteres grasos de glicerol o poliglicerol, los ácidos grasos etoxilados (7-100 OE), el aceite de ricino (hidrogenado o no), etoxilado (30-40 OE), los ácidos grasos de glicol o polietilenglicol, los no iónicos poliméricos y otros copolímeros secuenciales (o en bloques) como por ejemplo el copolímero secuencial poli (propenilglicol)-poli(glicol). La dispersión acuosa preferida comprende al menos un tensioactivos no iónico y eventualmente combinado con al menos un tensioactivo de preferencia 5 a 10%, y con una relación en peso, preferida, de iónico sobre no iónico que va de 25/75 a 50-50 en el caso de una combinación no-iónica y aniónica. El pH del medio es ajustado de preferencia en función de la acidez de la resina. Esto obedece a que una solución acuosa básica, de 1 a 50%, de preferencia de 10 a 20% en peso base, es introducida inicialmente después de la adición de los tensioactivos, a la temperatura de emulsificación (véase tabla 4). Con este fin, se utilizan soluciones acuosas básicas (alcalinas) a partir de NaOH, KOH, amoníaco o aún de aminas de preferencias terciarias o voluminosas más o menos hidrófilas como la dietanolamina, trietanolamina, aminometil propanol o incluso trietilamina.

La dispersión acuosa de la resina puede ser obtenida igualmente por la autoemulsificación de la resina sin tensioactivo para una resina que tiene un índice de ácido de al menos 40 mg de KOH/g, y esto después de la neutralización al menos parcial de las funciones carboxílicas de la resina. No obstante, en el contexto de la presente invención, se prefiere que el índice de ácido sea < 8 para tener la mejor resistencia al agua para el revestimiento final resultante.

La dispersión acuosa según la invención es de preferencia ejemplo de todo coloide protector.

Los extractos secos o contenido de sólido de la dicha dispersión de la invención van desde 30 a 70%, y de preferencia de 40-60% y más preferiblemente de 40 a 55%.

Otro objetivo de la invención se relaciona con una composición de revestimiento que comprende como ligante al menos una dispersión acuosa, siendo la dicha dispersión acuosa tal como se define aquí más arriba según la invención. Según un caso más particular y preferido como la dicha composición es una composición de revestimiento acuosa. El dicho revestimiento es seleccionado de preferencia entre los revestimientos decorativos e industriales, y en particular para los revestimientos industriales, seleccionados entre los revestimientos anticorrupción, y de preferencia entre los revestimientos acuosos para adhesivos, pinturas, lacas, primarios y barnices. El revestimiento preferido es seleccionado entre las pinturas o barnices acuosos decorativos o industriales. Estas composiciones acuosas de revestimiento y en particular las pinturas y barnices tienen la ventaja suplementaria de secar sin aporte obligatorio (o incluso a una taza reducida) de agente secante.

La composición de revestimiento a base de dispersiones acuosas puede comprender igualmente un secante que puede estar presente a una taza reducida o no (normal) y en este caso la dicha resina utilizada como ligante, tiene de preferencia una longitud en aceite que va hasta 25% y de preferencia de 15 a 25%. Teniendo en cuenta sus masas moleculares y su longitud en aceite adecuadas, las dichas resinas que tienen en particular una taza de aceite que va de 15 a 25%, bajo el efecto de un secante tal como el cobalto, permiten además una dureza elevada y una fuerte

resistencia al amarilleamiento, una excelente resistencia al bloqueo, con un conjunto de suspensión o de desprendimiento observado en la prueba después de 24 horas de secado a temperatura ambiente y 24 horas de contacto. Un comportamiento tal de resistencia al bloqueo es esperado únicamente para ciertas dispersiones acuosas pero es completamente excepcional para las dispersiones de poliésteres, en particular dispersiones de alquídico, como se describe en la presente invención.

De otra parte, la preferencia de funciones hidroxilo en las resinas definidas según la invención permite realizar, para aplicaciones cualificadas como industriales, reticulaciones con la ayuda de un segundo componente (sistema biocomponente denominado 2 K) tales como isocianatos (bloqueados o no) o melaminas para formar películas con un peso molecular más alto lo que lleva a propiedades mecánicas o químicas superiores: resistencia química y mecánica como longevidad y durabilidad incrementadas.

Un penúltimo objeto de la invención se refiere a la utilización de al menos una dispersión acuosa, como se define aquí más arriba según la invención, en calidad de ligantes en los revestimientos. Más particularmente, está utilización se refiere a revestimientos acuosos decorativos o industriales seleccionados entre adhesivos, pinturas, lacas, primarios o barnices. Estos revestimientos convienen para sustratos seleccionados entre: madera, metales, yeso, betún, materiales compuestos o plásticos, plásticos como silicona, polietileno, PVC, policarbonato, polipropileno o poliestireno.

De otra parte, la fuerte hidrofobicidad así como la excelente adhesión, cualidades provistas por las dichas resinas en dispersión acuosa según la presente invención, hacen un ligante privilegiado utilizado en revestimientos en medio acuoso para prevenir la corrupción de las superficies metálicas. Entre los otros sustratos seleccionados, se pueden encontrar la madera, anotando que la naturaleza hidrófoba y la presencia de unidades estructurales de "Colofano" provenientes de la madera misma, ofrecen excelentes propiedades de adición sobre la madera. De manera sorprendente, hemos encontrado igualmente por azar que estos ligantes tenían igualmente propiedades fuertes de adición sobre los plásticos tales como silicona, polietileno, ABS, policarbonato, PVC o sobre el yeso, la cerámica, el ladrillo o materiales compuestos. Las composiciones de revestimientos formuladas a partir de al menos una dispersión acuosa de resina, según la invención, pueden contener una tasa significativamente reducida casi nula, de al menos una secante. De preferencia estas composiciones pueden estar exentas de agentes secantes (o secantes) y en particular exentas de cobalto en su calidad de agente secante. Igualmente, debido a su fuerte potencial en secado físico, los espesores de revestimiento un poco más importantes permitirían tiempos de secado equivalentes, aumentando así la productividad y mejorando igualmente las condiciones y plazos (plazo acortado) de manipulación y de utilización de las piezas revestidas, después del revestimiento.

El último objetivo de esta invención se relaciona con sustratos revestidos con al menos un revestimiento (de sustrato), obtenidos a partir de al menos una dispersión acuosa de resina o a partir de al menos una composición de revestimientos, como se definen aquí más arriba según la presente invención. En ciertas aplicaciones con fuerte concentración de cargas y en un sistema de bicomponentes, el aporte de agentes secante a base de cobalto, manganeso, plomo, vanadio, calcio, bario, estroncio, Cerio, zinc y hierro es inútil. En efecto, teniendo en cuenta los rendimientos de secado físico, demostrados por las composiciones a base de dispersiones de resina con longitud de aceite reducida, en particular de 0 a 15%, la presencia de secante no es de ninguna manera indispensable, con una tal composición de revestimiento.

Parte experimental

A título de ilustración de la invención, los ejemplos siguientes describen sin ninguna limitación los objetivos reivindicados, la síntesis de dichas resinas para ligantes acuosos, los rendimientos de las dispersiones y los revestimientos así obtenidos.

1) Materias primas utilizadas (véase tabla 1 más abajo)

Tabla 1: Materias primas utilizadas para la preparación de las resinas probadas

Nombre comercial o tipo de producto	Proveedor	Nombre Químico	Función	Índice de yodo (mg I ₂ /g)	Índice de ácido o hidroxilo (mg de KOH/g)
-------------------------------------	-----------	----------------	---------	---------------------------------------	---

ES 2 635 194 T3

Nouracid® SZ35	Oleon	Ácidos grasos de soja	Ácido graso	120-150	195-205
SILFAT® 2	Arizona	Ácidos grasos de sebo	Ácido graso	155	194
Pripol® 1009	Croda	Dímero de ácido graso	Poliácido	/	195-205
Pripol® 1017	Croda	Mezcla de dímeros y trímeros (75/25) de ácidos grasos	Poliácido	/	195-210
Ácido Itacónico	Acros Organics	Ácido itacónico	Poliácido	/	860
Tipo de colofano «Pinus Massoniana» chino	TER-HELL & CO GBMBH	Colofano de resina de pino, con tasa de ácidos resínicos ~90%	Colofano	/	165-175
FOR85	Forchem	Colofano sebo, ácidos resínicos: >85%	Colofano	/	165-175
Hydrogral®	DRT	Colofano hidrogenado ácidos resínicos ~89%	Colofano	/	163
Ácido succínico	Aldrich	Ácido succínico	Poliácido	/	950
Ácido sebácico	Aldrich	Ácido sebácico	Poliácido	/	550
Poliglicerol-3	Solvay	Poliglicerol (mezcla de oligómeros, centrada en 35-55% de trímeros)	Poliol	/	1000-1200
Pentaeritritol	Perstorp	Pentaeritritol	Poliol	/	1645
Glicerol	Cargill	1,2,3-Propanotriol	Poliol	/	1828
AOX-R	Alladchem	4,4'-Tio-di-(3-metil,6- tert-butilfenol) (CAS 96-69-5)	anti-oxidante	-	-
Zephyrym® 3300	CRODA	Dodecil benceno sulfonato de amonio	Tensioactivo aniónico		
Atlas® G5000	CRODA	copolímero de bloque óxido de propileno/etileno	Tensioactivo no-iónico		
Synaqua® 4804*	Cray Valley	resina alquídica corta en Aceite (37%) en dispersión en agua (extracto seco: 50%)	resina de referencia		

Synolac® 9605 S 65	Cray Valley	resina poliéster para aplicación general «bucle»	resina de referencia		
BORCHI® OXY- COAT	OMG-BORCHERS	Complejo de hierro en solución en propilenoglicol.	Secante		
DURHAM® COBALT 10WM	ROCKWOOD PIGMENTS	Complejo de cobalto en solución en un solvente hidrocarbonado desaromatizado	Secante		
ACTICIDE® MBS	THOR CHEMIE	Solución acuosa de metilisotiazolina (MIT) y de benzisotiazolinona (BIT)	Biocida		
DISPERBYK® 190	BYK CHEMIE	copolímeros de bloque que tienen grupos con fuerte afinidad por los pigmentos	Dispersante		
BYK® 022	BYK CHEMIE	Antiespumante base polisiloxano	Antiespumante		
TIONA® 595	CRISTAL GLOBAL	Dióxido de Titanio	Pigmento		
AQUAFLOW® NMS 450	AQUALON- HERCULES	Poliéter poliactal modificado hidrófobamente	Espesante		
AQUAFLOW® NHS 300	AQUALON- HERCULES	Poliéter poliactal modificado	Espesante		

*Simbolizado como SA4804 en las figuras
1 y 2

2) Preparación de las resinas de partida

Se prepararon 13 resinas según los modos operatorios correspondientes descritos aquí más abajo en los ejemplos 1 a 13.

Ejemplo 1

- 5 En un reactor de 5 litros, bajo atmósfera de nitrógeno regulado en temperatura y agitado, se introducen 185,2 g de Pripol® 1009, 1453,3 g de colofano de resina de pino, 6 g de AOX-R (fenol sulfito) y 185,2 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C y el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido de 6 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

- 10 El mismo modo operativo para el ejemplo 1 es utilizado con los productos y cantidades siguientes: 592,0 g de Pripol® 1009, 1034,0 g de colofano de resina de pino, 6 g de AOX-R (fenol sulfito) y 374,0 g de Poliglicerol-3. El agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido de 4 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

El mismo modo operatorio que para el ejemplo 1 es utilizado pero con los productos y cantidades siguientes: 6,5g de ácidos grasos de soja Nouracid® SZ35, 71,4 g de colofano de resina de pino y 22,0 g de Poliglicerol-3. El agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido de 4 mg de KOH/g.

5 **Ejemplo 4**

En un reactor agitado de 2 litros, con atmósfera de nitrógeno y regulado en temperatura, se introduce 85,0 g de ácidos grasos de sebo, 837,0 g de colofano de sebo (For 85), 84,0 g de ácido succínico y 264,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta tener un índice inferior a 6 mg de KOH/g.

Ejemplo 5

- 10 El mismo modo operatorio que para el ejemplo 1 es utilizado pero con los productos y cantidades siguientes: 9,3 g de ácidos grasos de soja, 64,2 g de colofano de resina de pino, 5,2 g de ácido succínico y 22,0 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 4 mg de KOH/g.

Ejemplo 6

- 15 En un reactor con agitación de 0,25 litros, bajo atmósfera de nitrógeno y regulado en temperatura, se introducen 9,5 g de ácidos grasos de soja, 65,6 g de colofano de resina de pino y 21,2 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 2-3 mg de KOH/g. A continuación, se agregan 3,25 g de ácido itacónico a 150°C y la mezcla es calentada a 180°C hasta obtener un índice de ácido final de 8 mg de KOH/g.

20 **Ejemplo 7**

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 139,6 g de ácidos grasos de soja Nouracid® SZ35, 868,2 g de colofano de resina de pino, 83,6 g de ácido succínico, 68,1 g de ácido sebácico y 340,5 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 6 mg de KOH/g.

25 **Ejemplo 8**

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 116,5 g de ácidos grasos de soja Nouracid® SZ35, 801,5 g de colofano de sebo, 67,6 g de ácido succínico y 264,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 7 mg de KOH/g. Se agregan a continuación 16,5 g de ácido succínico y se prosigue la condensación hasta un índice de ácido de 5,5 mg de KOH/g.

30 **Ejemplo 9**

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 180,0 g de SILFAT® 2 (ácidos grasos de sebo), 770,0 g de colofano de resina de pino, 69,0 g de ácido succínico y 273,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 7 mg de KOH/g. A continuación, se agregan 22,8 g de ácido succínico y se prosigue la condensación hasta un índice de ácido de 4 mg de KOH/g.

35 **Ejemplo 10**

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 220,0 g de SILFAT® 2 (ácidos grasos de sebo), 664,0 g de colofano de resina de pino, 73,6 g de ácido succínico, 255,9 g de Pripol® 1017 (mezcla 75/25 dímero/trímero de ácidos grasos) y 255,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 5 mg de KOH/g.

40 **Ejemplo 11**

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 224,0 g de SILFAT® 2 (ácidos grasos de sebo), 630,0 g de colofano de resina de pino, 35,0 g de ácido sebácico, 69,0 g de ácido succínico y 273,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 7 mg de KOH/g. A continuación, se agregan 17,8 g de ácido succínico y se prosigue la condensación hasta un índice de ácido de 3 mg de KOH/g.

45 **Ejemplo 12**

Ejemplo 12

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 270,0 g de SILFAT® 2 (ácidos grasos de sebo), 520,0 g de colofano de resina de pino, 47,5 g de ácido sebácico, 69,0 g de ácido succínico y 273,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido inferior a 7 mg de KOH/g. A continuación, se agregan 17,8 g de ácido succínico y se prosigue la condensación hasta un índice de ácido de 3-4 mg de KOH/g.

Ejemplo 13

En un reactor con agitación como en el ejemplo 4, se introducen 310 g de SILFAT® 2 (ácidos grasos de sebo), 475 g de colofano de resina de pino, 69,0 g de ácido succínico, 78,1 g de ácido sebácico y 273,9 g de Poliglicerol-3. La mezcla es calentada a 250-270°C, el agua de condensación es eliminada hasta obtener un índice de ácido de 3 mg de KOH/g.

Las composiciones de las 13 resinas preparadas según los ejemplos 1-13 son presentadas en la tabla 2 y las características fisicoquímicas correspondientes en la tabla 3 a continuación.

Tabla 2: Composición química (% en peso) de resinas de los ejemplos 1-13

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Colofano*	72,6	51,7	71,4	65,8	64,2	65,6	57,9	63,3	58,5	43,3	50,4	43,4	39,4
Poliglicerol-3	18,1	18,7	22,1	20,8	21,2	21,7	22,7	20,9	20,8	20,9	21,9	22,9	22,7
Acido graso de soja(Nouracid®SZ35)			6,5	6,7	9,3	9,5	9,3	9,2					
Acido graso de sebo(Silfat®2)+acido de grasa de sebo residual presente en el colofano**									13,7	14,3	17,9	22,5	25,7
Pripol® 1009	9,3	29,6											
Pripol® 1017										16,7			
Acido succínico				6,6	5,2		5,6	6,6	7,0	4,8	6,9	7,2	5,7
Acido sebácico							4,5				2,9	4,0	6,5
Acido itacónico						3,2							
Longitud en aceite (% en peso vs resina)	0	0	7	10	10	10,5	10	13	15	16	20	25	29
*La tasa en masa indicada en la tabla corresponde únicamente a la proporción de colofano, los ácidos grasos residuales eventuales presentes en la mezcla inicial están descontados.													
**Esta invención se relaciona únicamente a los ejemplos en los cuales el colofano de sebo ha sido utilizado (esta materia prima contiene alrededor de 4% de ácidos grasos de sebo)..													

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas para aplicación con secado al aire a través de una formulación acuosa según los ejemplos 1-13

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Colofano* % en peso vs resina	72,7	51,8	71,4	65,8	64,2	65,6	57,9	63,3	58,5	43,3	50,4	43,4	39,4
Longitud en aceite (%) (oxidable)	0	0	7	10	10	10,5	10	13	15	16	20	25	29
Tasa global en ácidos grasos (oxidables o no)	9,3	29,6	6,5	9,2	9,3	9,5	9,3	11,7	13,7	31,1	17,9	22,5	25,7
Tablas de ácidos grasos oxidables/tasa global de ácidos grasos	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0,46	1	1	1

ES 2 635 194 T3

R Relación: equivalentes de colofano/equivalente ácido(s) grasos (oxidables o no)	6,4	1,4	9,1	8,1	5,7	5,7	5,1	5,7	3,5	1,1	2,3	1,6	1,3
C=C oxidables (mol/kg)	0	0	0,035	0,058	0,052	0,051	0,051	0,058	0,089	0,106	0,117	0,147	0,168
Mn medido (SEC o GPC)	1350	2550	1100	2000	1750	1700	2550	2000	2250	3250	3000	3250	3350
Tg resina (°C)	33	10	29	21	18	21	19	11	13	-7	3	-13	-20
color Gardner	6,5	5,0	9,0	6,0	6,6	8,0	8,2	5,1	6,0	8,0	8,5	7,0	8,0
Índice de ácido	6,2	4,0	4,0	5,6	2,1	7,0	2,4	5,5	4,2	5,0	3,0	3,5	3,0
* La tasa en masa indicada en la tabla corresponde únicamente a la proporción de colofano, los ácidos grasos residuales eventuales presentes en la mezcla inicial de la tabla están descontados.													

3) Preparación de dispersiones acuosas probadas, correspondientes a las resinas preparadas según los siguientes ejemplos 1 a 13

5 Las resinas preparadas según las condiciones descritas en los ejemplos 1 a 13 (véase punto 2 más arriba) son dispersadas en agua siguiendo el mismo modo de operación general y como se describe aquí más adelante, con la única excepción eventual de la temperatura de dispersión que puede variar en función de la viscosidad inicial de la resina que se va a dispersar.

10 En un reactor de 1,5 litros, equipado de un sistema de agitación accionado (mecánico) se introducen 435,0 g de resina, tal como la preparada según los ejemplos 1-13 descritos aquí más arriba (véase punto 2), previamente fundida entre 60 y 100°C, en mezcla con los tensioactivos siguientes, 18,5 g de ATLAS® G5000 y 8,5 g de ZEPHYRUM® 3300B (los dos suministrados por Croda) y se agita durante 45 minutos a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C (véanse valores indicados en la tabla 4 más adelante). Si es necesario, el índice de ácido de la resina se ajusta antes de la neutralización o la adición de ácidos grasos de soja, Nouracid® SZ35, con el fin de obtener un índice de ácido mínimo de 4-5 mg de KOH/g. Una solución neutralizante de LiOH al 10% en agua es agregada enseguida progresivamente a la misma temperatura. Es importante anotar que esta edición-neutralización se acompaña de un aumento importante de la viscosidad del medio, por lo cual es indispensable emplear una agitación mecánica eficaz y capaz de operar en medios extremadamente viscosos. Finalmente, se introduce agua entre 60-67°C hasta obtener un extracto seco de 40-55%. El extracto seco así como el pH son ajustados si es necesario. La emulsión final es reenfríada y después descargada para ser enseguida caracterizada y evaluada.

20 Los resultados de caracterización de las emulsiones son recopilados en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4: Características de las dispersiones acuosas de las resinas de los ejemplos 1 a 13

Ejemplo vs resina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Temperatura de emulsificación	70°C	80°C	67°C	70°C	7	0°C	80°C	80°C						
Tamaño de las partículas (nm)	232	153	159	301	332	140	332	274	263	236	244	315	285	
Polidispersidad de las partículas	0,06	0,02	0,07	0,17	0,10	0,16	0,18	0,04	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	
pH	8,9	8,5	9,5	8,0	8,8	9,4	8,9	7,4	9,1	8,7	8,5	8,3	8,2	
extracto seco %	50,0	46,3	39,0	50,1	49,9	41,5	50,2	50,4	50,3	50,4	50,7	48,9	50,8	

(4) Preparación de formulaciones de barniz a base de dispersiones preparadas de resinas según los ejemplos 1 a 13

El modo de operación general de barnices de estas formulaciones es el siguiente:

25 Se vierten, en un recipiente cilíndrico de 250 ml aproximadamente, 150 g de ligante acuoso (dispersión acuosa) como se prepara según la descripción en el punto 3) más arriba. El medio es agitado vigorosamente (con Dispermat®CV) a temperatura ambiente (20-25°C). En el caso de resinas secadas, el agente de secado (Durham Co 10 WM, 0,1% de Cobalto metálico sobre ligante seco) se agrega lenta y progresivamente bajo agitación (a 700 revoluciones/minuto) durante 5 minutos. El medio se deja en seguida en reposo durante 24 horas antes de la aplicación.

5) Métodos utilizados de caracterización

5.1) Determinación de Tg de las resinas.

La medición de la temperatura de transición vítrea Tg es realizada con un aparato DSC tipo DSC1- 700 de METTLER con un barrido de temperatura a 10 °C/min de -80°C a 150°C y después de dos pasos (barrido) consecutivos. La Tg obtenida es la correspondiente al segundo paso (barrido).

5.2) Pesos moleculares de las resinas.

Las mediciones son realizadas por cromatografía de exclusión estérica (SEC), utilizando como eluyente THF, en las condiciones siguientes:

- 2 columnas mixtas D + 1 columna 100Å + 1 columna 50Å.

10 • Elución con fase móvil de THF, a 1 ml/min y a una temperatura de elución de 35°C, con detección por índice de refracción (RI).

- Calibración con 11 muestras de poliestireno que tienen pesos moleculares monodispersos que van de 162 a 377400.

5.3) Evaluación de los rendimientos de los nuevos ligantes según los ejemplos 1 a 13 en dispersiones acuosas.

15 La evaluación de la dureza se realiza sobre películas obtenidas por aplicación sobre una placa de vidrio de una capa de dispersión acuosa de espesor húmedo de 100 µm. Se trata de formulaciones de barnices brillantes secantes y no secantes. El agente de secado escogido es un sistema mono-metálico a base de cobalto (Durham Co 10 WM, con 0,1% en peso de cobalto metálico con relación al peso de resina seca). La dispersión utilizada como referencia de comparación es una dispersión de alquídico que es el producto synaqua® 4804 comercializada por Cray Valley. Los rendimientos de desarrollo de dureza con el tiempo después de la aplicación y de la evolución de la Resistencia al amarilleamiento con el tiempo de envejecimiento de los nuevos ligantes son comparados de esta manera con las de Synaqua® 4804, tomada como referencia del mercado en este campo.

5.3.1) Preparación de formulaciones de barnices y pinturas brillantes a base de dispersiones preparadas según los ejemplos 1 a 13

Preparación de formulaciones de barniz

25 El modo de operación general de preparaciones de las formulaciones de barniz es el siguiente:

Se vierte en un recipiente cilíndrico de 250 ml aproximadamente 150 g de ligante acuoso (dispersión acuosa) como se preparan a continuación. El medio es agitado enseguida vigorosamente (con Dispermat® CV) a temperatura ambiente (20-25°C). La figura 2 presenta los resultados de evolución de dureza y la tabla 5 los resultados de evolución de amarilleamiento para los barnices no secados.

30 Para los barnices secados, el agente de secado es la Co Durham 10 WM, agregado a 0.1% de cobalto metálico con respecto al ligante seco (extracto seco de la dispersión probada) lenta y progresivamente bajo agitación a 700 revoluciones/minute durante 5 minutos. El medio se deja en seguida en reposo durante 24 horas antes de la aplicación. Los resultados de evolución de dureza para estos barnices secantes se presentan en la figura 1.

Preparación de formulaciones de pinturas brillantes

35 Para la fabricación de una base de molturación, se introducen en un recipiente sucesivamente y bajo agitación, el agua y los diferentes constituyentes descritos aquí más abajo, a gran velocidad en un dispersador Disperlux modelo 2075, hasta obtener una finura < 10 µm.

40 Para la fabricación de la pintura, se introduce en un recipiente sucesivamente y bajo agitación, el ligante (dispersión probada), la base de la molturación anteriormente preparada, el agua y los diferentes constituyentes. El agente de secado (Borcher Oxi-Coat), es agregado lenta y progresivamente bajo agitación (a 700 revoluciones/minutos) durante 5 minutos a aproximadamente 1.5% para las dispersiones de la invención y 0,25% para la referencia Synaqua 4804® (% expresado con respecto al ligante seco) con el fin de obtener una serie de pinturas secas y recubribles 6 horas después de la aplicación. La composición de la formulación de pintura se presenta a continuación.

Composición de las formulaciones de pinturas de dispersiones de resinas de los ejemplos 1 a 13

Constituyente	Función	Partes en Peso (%)
---------------	---------	--------------------

Agua	-	4,50
ACTICIDE MBS	Biocida	0,20
DISPERBYK 190	Agente dispersante	0,58
BYK 022	Antiespumante	0,10
TIONA 595	Pigmento	23,00
Total base de molturación		28,38
Dispersión probada	-	60,50
BORCHI® OXY-COAT*	Secante	0,45*
Agua	-	8,81
AQUAFLOW® NMS 450	Espesante	0,75
AQUAFLOW® NHS 300	Espesante	1,15
Total pintura		100
* Cantidad para resina de referencia de Synaqua ® 4804 ajustada correspondiente a 0,25% con respecto al ligante seco (extracto seco de la dispersión de resina).		

Características de las formulaciones (es calculado gracias al programa de formulación «PV-FORMULA Versión 2-3 » de Pierre Vergne - Inter Deposti Digital Number: IDDM.FR.001.280022.001.S.P.2001.0003.030265):

Concentración volumétrica pigmentaria: CPV = 19%

5 extracto seco en peso = 51,1%

extracto seco en volumen = 38,1%

densidad d= 1,26

Sobre estas formulaciones, se ha realizado pruebas comparativas de evolución de amarilleamiento con los resultados presentados en la tabla 6.

10 5.3.2) Prueba de dureza: según método ISO 1522

Se trata de una dureza Persoz realizada a 23°C y a 50 % de humedad relativa. Los barnices son aplicados a 100 µm de espesor húmedo, luego secados a una superficie perfectamente horizontal a 23°C y bajo una humedad r elativa de 50% durante 24 horas antes de la primera medición.

5.3.3) Medición de amarilleamiento: según el método Yellowing index, (Yi) ASTM E313-96

15 Las mediciones de amarilleamiento son realizadas sobre la carta Leneta 2A con un espesor húmedo de 150 µm. La superficie es secada en seguida en una superficie perfectamente horizontal a 23°C y bajo 50% de humedad d relativa durante 24 horas antes de la medición con la ayuda de un Espectrofotocolorímetro MINOLTA CM2600D (medida sobre la parte blanca de la carta). El amarilleamiento es acelerado en seguida situando las cartas leneta en una estufa a 50°C al abrigo de la luz durante 15 horas.

20 5.3.4) Resistencia al bloqueo

La resistencia al bloqueo es realizada sobre la carta Leneta 2A con un espesor húmedo de 150 µm. Se aplican para esta prueba dos películas de pintura brillante (preparación descrita en el punto 5.3.1) con reemplazo de secante BORCHI® OXY-COAT por Durham Co 10 WM (0,1% de Cobalto metálico sobre ligante seco)) sobre cartas Leneta distintas, las cuales son enseguida posesionadas después de 24 horas de secado a temperatura ambiente cara a cara de tal manera que las pinturas estén en contacto. Se coloca en seguida un peso de 50 g.cm⁻² sobre las dos cartas puestas cara a cara, ejerciendo una presión de 50 g.cm⁻². Después de 24 horas de contacto, las dos cartas Leneta son separadas y examinadas. Se expresa el resultado obtenido cualitativamente en función de la superficie total

25

desprendido de la pintura blanca, con una calificación que va de 0 (0 = ningún punto de desprendimiento) a 8 (siendo 8 la peor nota con una placa fuertemente degradada).

6) Resultados de desarrollo de dureza, de resistencia al amarilleamiento y resistencia al bloqueo para revestimientos a base de dispersiones acuosas obtenidas a partir de las resinas de los Ejemplos 1-13.

- 5 Los resultados de desarrollo de dureza son presentados en las figuras 1 y 2 respectivamente para los barnices secantes y no secantes.

Los resultados de amarilleamiento sobre barnices de formulación precisada en el punto 5.3.1) sin secante se presentan en la tabla 5 para los ligantes que no necesitan de agente de secado para secarse (secado al contacto < 24 horas) y poseen una longitud en aceite de hasta 15% (resinas en los ejemplos 1 a 9).

- 10 Los resultados de amarilleamiento para la totalidad de los ligantes de la invención para una formulación de pintura brillante secante, tal como la descrita en el punto 5.3.1), son presentados en la tabla 6. El contenido de secante es ajustado y optimizado para obtener una pintura seca y recuperable después de 6 horas.

Tabla 5: Evolución del amarilleamiento de barnices no secantes

Resina	Ej, 1	Ej, 3	Ej, 4	Ej, 5	Ej, 6	Ej, 7	Ej, 8	Ej, 9	Synaqua® 4804 (referencia)
Evolución de amarilleamiento	+58%	+37%	+58%	+92%	+90%	+54%	+115%	+120%	+137%

- 15 Tabla 6: Evolución del amarilleamiento de pinturas brillantes

Resina	Ej, 1	Ej, 2	Ej, 3	Ej, 4-7	Ej, 8	Ej, 9	Ej, 10	Ej, 11	Ej, 12	Synaqua® 4804 (referencia)
Evolución de amarilleamiento (%)	+58	+34	+34	+80	+67	+60	+90	+75	+100	+150

- 20 La capacidad de endurecerse más rápidamente para los nuevos ligantes acuosos de la invención es aun más perceptible y notable en la ausencia de secado (véase figura 2). La figura 2 ilustra el desarrollo de dureza para los ligantes acuosos a base de resinas que tienen la longitud en aceite más corta y que va de 0 a 15%, lo que significa que tienen una longitud en aceite nula (0%) o que va hasta 15%, lo que es sobresaliente teniendo en cuenta contenidos muy bajos o nulos. Por el contrario, se constata que las resinas con longitud en aceite de alrededor de 15 a 30%, necesitan del empleo de agente de secado con el fin de desarrollar su alto potencial de dureza. Sin embargo, pueden registrarse excelentes niveles de dureza sin aporte de agente de secado a partir de resinas con longitud en aceite baja o nula (0-15%) (véase figura 2).

- 25 De manera general, estas nuevas dispersiones de resinas presentan desarrollos de dureza rápidos con niveles de dureza (a 15 días) marcadamente superiores a los de la dispersión de referencia Synaqua® 4804. Para algunos de entre ellos (dispersiones de resinas entre las más cortas en aceite), las durezas finales alcanzadas sin empleo de agente de secado son incluso idénticas o superiores a las de la dispersión de resina de referencia (4804®) secada. Esta capacidad de endurecerse fuertemente, sin aporte necesario de agente de secado, es una ventaja importante en el contexto ambiental actual.

- 35 De manera ventajosa, ante los problemas de toxicidad presentados con las sales de cobalto, estas dispersiones pueden secarse con secantes menos nocivos (y menos activos principalmente por comparación con los sistemas convencionales a base de cobalto) tales como las sales de hierro (Borcher Oxy-Coat), de vanadio o de manganeso. De manera mucho más ventajosa, ciertas dispersiones de resinas (0-15%) pueden secarse y endurecer con los niveles de desempeño elevados sin requerir de un agente de secado.

- 40 De manera siempre ventajosa, estas dispersiones de resinas con longitud en aceite fuertemente reducida, en ausencia o en presencia de agente secante son menos débiles al amarilleamiento con el tiempo (véase en las tablas 5 y 6 más arriba), en comparación con la dispersión de resina de referencia (Synaqua® 4804). La figura 1 presenta la evolución con el tiempo después de la aplicación, de la dureza de los revestimientos obtenidos para las composiciones de revestimiento (barnices descritos más arriba) en presencia de agente secante. Las dispersiones según la invención tienen al menos el mismo desempeño en términos de crecimiento rápido de la dureza con el tiempo (en particular para

el rango de dispersiones a base de resinas que tienen una longitud en aceite de 0 a 15%) que las de la dispersión de referencia (a base de resina Synaqua^R 4804) a pesar de una longitud en aceite más elevada para esta última.

5 La figura 2 muestra aun mejor los desempeños de las dispersiones según la invención en ausencia completa de agente secante sobre barniz. La dispersión de referencia está igualmente representada en presencia de agente secante (0,1%) para mostrar que las dispersiones correspondientes a una longitud en aceite que va de 0 a 15%, en ausencia total de secante, tiene mejores desempeños (en barnices) que la dispersión de referencia misma comparando esta última en presencia de 0.1% de secante (condiciones de comparación más desfavorables para las dispersiones de la invención).

10 Se observa una ganancia de dureza importante sobre los revestimientos (barnices) obtenidos a partir de las dispersiones acuosas de la invención secadas al aire libre (véanse figuras 1 y 2).

15 De manera ventajosa, las dispersiones de resinas de longitud en aceite que va de 15 a 25%, secadas con cobalto como se describe más adelante, poseen una excelente resistencia al bloqueo en particular con respecto a la dispersión de resina de referencia (Synaqua[®] 4804). La figura 3 muestra de manera explícita y cualitativa esta diferencia neta de resistencia al bloqueo entre una dispersión preparada según el ejemplo 11 (en la parte izquierda de la figura 3) y la dispersión de resina de referencia (Synaqua[®] 4804 en la parte derecha). De manera sobresaliente, la dispersión de resina de la invención en estas condiciones no lleva a ningún punto de adhesión o desprendimiento durante la prueba de resistencia al bloqueo (nota = 0) contrariamente a la dispersión de resina de referencia (nota = 8). Siendo negro el soporte de aplicación de la pintura blanca, esto significa que las partes negras de la imagen en la figura 3, correspondientes a las partes desprendidas durante la prueba (parte derecha con nota = 8). En los casos de 20 la dispersión de resina según el ejemplo 11 (invención), la imagen blanca demuestra la ausencia del menor desprendimiento (nota = 0).

Se observa una ganancia de dureza importante sobre los revestimientos (barnices) obtenidos a partir de las dispersiones acuosas secadas al aire libre (véanse las figuras 1 y 2).

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de resina caracterizada porque contiene al menos una resina de poliéster, en particular resina alquídica, resina que:
- está hecha a base de al menos de un ácido graso
- 5 - tiene una longitud en aceite nula (0%) o entre 0 y 35%, de preferencia superior a 0 y hasta 25, más preferiblemente hasta 15%,
- tiene una relación en peso de ácidos (monoácidos) grasos oxidables con respecto a los ácidos grasos globalmente, de 0 o superior a 0 y llegando hasta 1
- 10 - está hecha a base de un componente ácido que comprende además del dicho ácido graso, de 30 a 85%, y de preferencia de 35 a 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75% en peso, con respecto al peso total de la dicha resina, de colofano y/o de derivados de colofano que llevan al menos una función ácido carboxílico,
- o porque la dicha dispersión comprende al menos una composición de ligante orgánico que comprende al menos una resina tal como se definió aquí más arriba.
- 15 2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada porque la dicha resina comprende menos de 5% de preferencia menos de 3% en peso, y más preferiblemente ningún (%) de compuesto aromático además de los derivados eventuales del colofano.
- 20 3. Dispersión según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque la dicha resina está hecha a base de un componente ácido que comprende además del dicho ácido graso, el dicho colofano y/o más dichos derivados del colofano, al menos un compuesto ácido, que tiene al menos una función ácido-carboxílico y una funcionalidad global de 2 a 3 escogido entre: poliácidos saturados y poliácidos etilénicamente insaturados o hidroxiácidos.
- 25 4. Dispersión según la reivindicación 3, caracterizada porque el dicho componente ácido comprende al menos dos entre los dichos compuestos ácidos, con al menos uno escogido entre poliácidos saturados y al menos otro escogido entre poliácidos insaturados, además del dicho ácido graso y del dicho colofano y/o de los dichos derivados del colofano.
5. Dispersión según la reivindicación 3 o 4, caracterizada porque el dicho poliácido comprende al menos un dímero en C₃₆ y/o trímero en C₅₄ del ácido graso.
- 30 6. Dispersión según las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada porque dicho compuesto ácido comprende además, al menos uno de los dichos compuestos ácidos escogidos entre hidroxiácidos, de preferencia entre ácidos glicólico o ácido láctico.
7. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la tasa de insaturación oxidable de la dicha resina es nula (0) o es superior a 0 y hasta 0,25 y de preferencia hasta 0,15 mmol de dobles enlaces oxidables por g de resina seca.
- 35 8. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la dicha resina es a base de un componente alcohol que comprende al menos un poliál de funcionalidad que va de 2 a 10 y de preferencia de 3 a 6.
9. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la dicha resina tiene un índice de ácido inferior a 8 y una masa molecular media en número Mn, medida por GPC en equivalente de Poliestireno en THF, que va de 1 000 a 10 000.
- 40 10. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la dicha resina tiene una Tg medida por DSC después de dos pasos a una velocidad de barrido en temperatura de 10°C/min, que va de -40 a 50°C, y de preferencia de -20 a 35°C.
11. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la dicha longitud en aceite está comprendida entre 0 y 35%, y de preferencia, es superior a 0 y va hasta 25% y más preferiblemente hasta 15%, con presencia de al menos un ácido (monoácido) graso oxidable.
- 45 12. Dispersión según la reivindicación 11, caracterizada porque la tasa de insaturación oxidable de dicha resina es superior a 0 y hasta 0,25, y de preferencia hasta 0,15 mmol de dobles enlaces oxidables por g de resina seca.

13. Dispersión según la reivindicación 11 o 12, caracterizada porque el dicho ácido graso es seleccionado entre los monoácidos grasos de origen vegetal o animal de preferencia en C₁₆ a C₂₄, con un índice de yodo medio que va de 100 a 200.
- 5 14. Dispersión según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizada porque el dicho ácido graso es seleccionado entre los ácidos grasos de aceite de soja, girasol, sebo (TOFA), ricino, ricino deshidratado, linaza, colza, siendo utilizados los dichos ácidos grasos como tales o bajo la forma de aceites (ésteres de triglicéridos) correspondientes de los ácidos grasos o de los estandolizados correspondientes de los ácidos grasos.
- 10 15. Dispersión según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizada porque la dicha resina está hecha a base de un poliácido que comprende al menos un dímero de ácido graso en C₃₆ y/o un trímero de ácido graso en C₅₄ y está hecho a base de un poliol que comprende al menos un oligómero de glicerol y/o pentaeritritol y/o dipentaeritritol, de preferencia el trímero de glicerol, más particularmente el poliglicerol-3.
16. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el dicho poliéster es una resina alquídica, con una tasa en aceite superior a 0%, de preferencia hasta 25%, más preferiblemente hasta 15%.
- 15 17. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la dicha resina tiene una tasa en aceite nula (0 %) y que el dicho ácido graso es seleccionado entre los ácidos grasos inoxidables con una tasa correspondiente de insaturación oxidable que es de 0 mmol por g de resina seca o porque la dicha resina tiene una tasa de aceite que va hasta 5% y que además del dicho ácido graso seleccionado entre los ácidos grasos no oxidables comprenden proporciones minoritarias en peso, un ácido graso oxidable que lleva a que la dicha tasa de aceite vaya hasta 5%.
- 20 18. Dispersión según la reivindicación 17, caracterizada porque el dicho ácido graso no oxidable es seleccionado entre ácidos grasos saturados, que comprenden ácidos grasos inicialmente oxidables que han sido hidrogenados o entre los oligómeros de ácidos grasos, de preferencia los dímeros en C₃₆ (que comprenden hidrógeno) y/o los trímeros en C₅₄ (que comprenden hidrógeno).
- 25 19. Dispersión según la reivindicación 17 a 18, caracterizada porque la dicha resina está hecha a base de un componente alcohol que comprende poliol un oligómero de glicerol de preferencia el poliglicerol-3 y como ácido graso no oxidable, un dímero de ácido graso en C₃₆ y/o un trímero de ácido graso en C₅₄ (hidrogenados o no).
20. Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizadas porque comprende además de la dicha resina, al menos un tensioactivo seleccionado entre: al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo no iónico o al menos un tensioactivo de estructura mixta y a una tasa global en peso con respecto a la dicha resina, que va de 2 a 15%, de preferencia de 5 a 10%.
- 30 21. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizadas porque tiene un extracto seco que va de 30 a 70%, y de preferencia de 40 a 60% y un tamaño medio de partículas que va de 100 a 500 nm.
22. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizadas porque está exenta de todo solvente orgánico con una tasa correspondiente de VOC inferior a 1 000 ppm, de preferencia inferior a 500 ppm, y más preferiblemente inferior a 100 ppm.
- 35 23. Dispersión acuosa de resina, caracterizada porque comprende en mezcla, una primera dispersión acuosa de resina tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 22 y al menos una segunda dispersión de resina diferente de la primera, siendo seleccionada esta segunda dispersión de resina entre las dispersiones de alquídicos eventualmente modificados, las dispersiones (o emulsiones) acrílicas (que contienen estireno-acrílico) o dispersiones de otros polímeros y en particular dispersiones de poliuretanos, de poliésteres saturados o insaturados.
- 40 24. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizadas porque está exenta de todo coloide protector.
25. Procedimiento de preparación de una dispersión acuosa tal como la que se define según una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizadas porque contiene una etapa de emulsificación a una temperatura de 30 a 90°C, de preferencia de 50 a 85°C, de al menos una resina tal como la definía según una de las reivindicaciones 1 a 19 y/o de al menos una composición de ligante orgánico que comprende al menos una tal resina, por inversión de fase en un reactor agitado a través del sistema de agitación de doble flujo.
- 45 26. Composición de revestimiento, caracterizada porque comprende como ligante al menos una dispersión acuosa tal como las definidas según una de las reivindicaciones 1 a 24.
27. Composición según la reivindicación 26, caracterizada porque la dicha composición es una composición de revestimiento acuosa.
- 50 28. Composición de revestimiento según la reivindicación 26 a 27, caracterizada porque el dicho revestimiento es seleccionado entre revestimientos decorativos o industriales en particular para los revestimientos industriales entre

revestimientos anti corrosión, de preferencia entre los revestimientos acuosos: adhesivos, pinturas, lacas, primarios y barnices.

5 29. Composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 26 a 28, caracterizadas porque está hecha a base de una dispersión acuosa tal como se definen según una de las reivindicaciones de 1 a 24, porque comprende un secante y que dicha resina utilizada como ligante, contiene una longitud (tasa) en aceite que va hasta 25% y de preferencia de 15 a 25%.

30. Utilización de al menos una dispersión acuosa tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizadas porque se trata de utilización como ligante en los revestimientos.

10 31. Utilización según la reivindicación 30, caracterizada porque se trata de revestimientos acuosos decorativos o industriales seleccionados entre adhesivos, pinturas, lacas, primarios o barnices.

32. Utilización según la reivindicación 31, caracterizada porque se trata de revestimientos para sustratos seleccionados entre: madera, metales, yeso, betún, materiales compuestos o plásticos.

33. Revestimientos de sustrato, caracterizados porque son obtenidos a partir de al menos una dispersión tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 24.

15

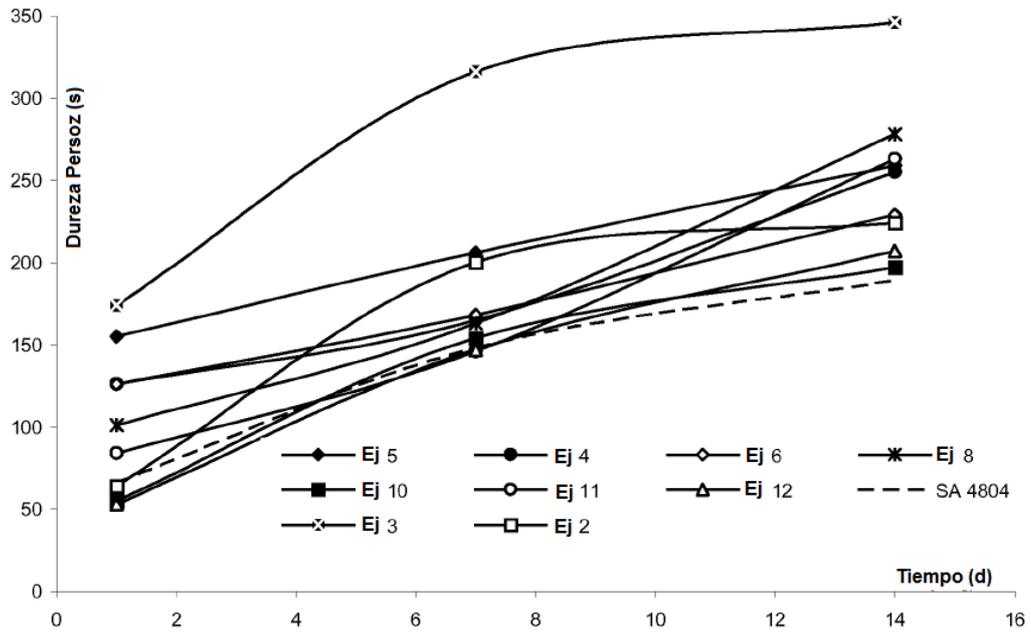


FIG. 1 : Desarrollo de la dureza de barniz en función del tiempo, con secado a 0,1% de Co metálico sobre ligante seco (Durham Co 10 WM, 0,1% de Cobalto metálico sobre ligante seco)

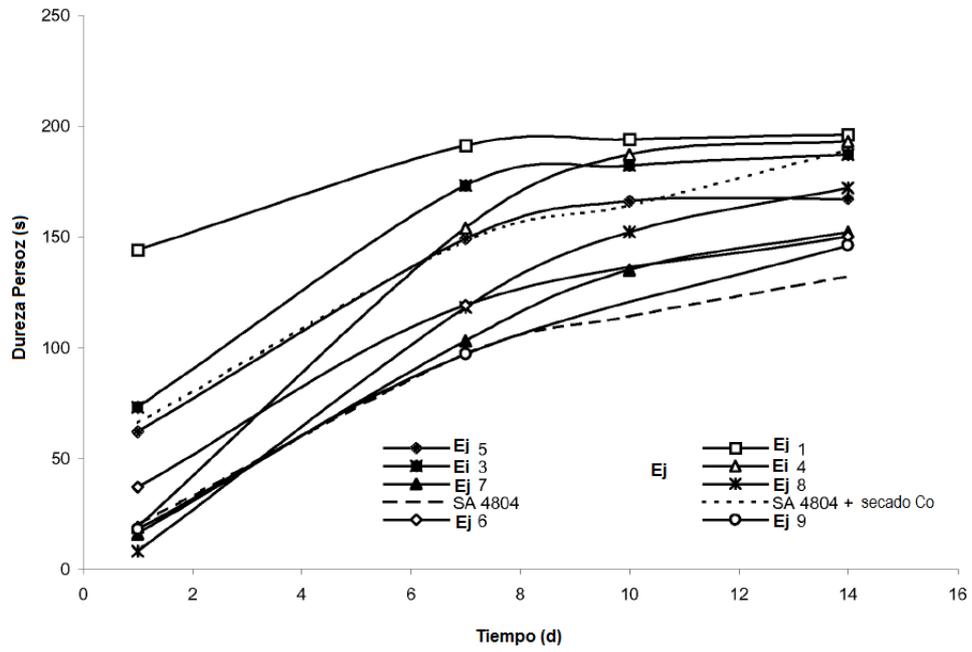


FIG. 2 : Desarrollo de la dureza de barniz en función del tiempo, sin secado

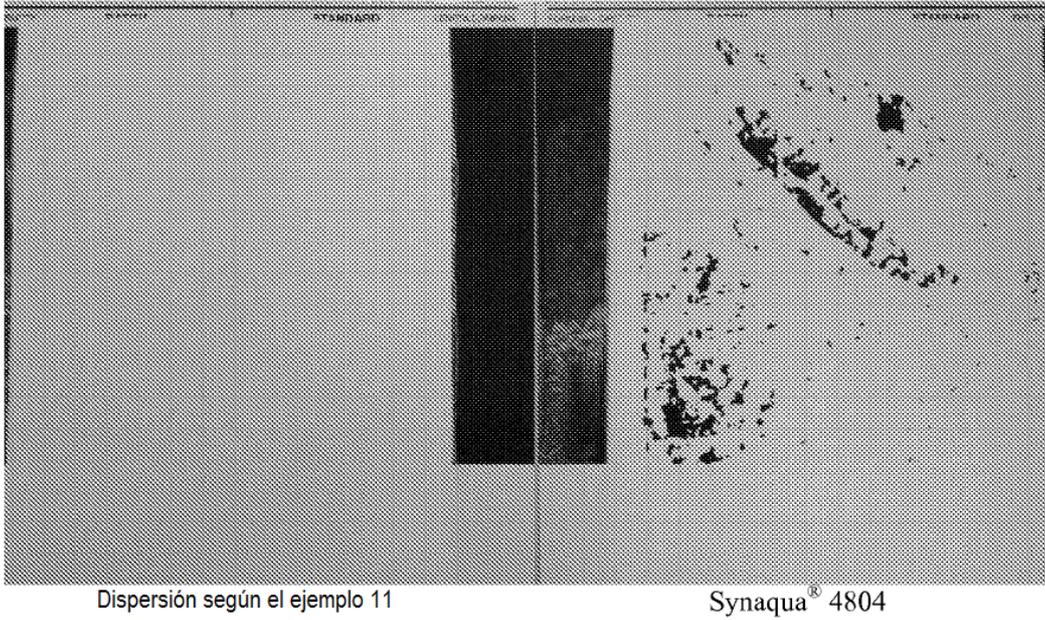


FIG. 3 : Prueba de resistencia al bloqueo después de 24 h de secado (Durham Co 10 WM, 0,1 de Cobalto metálico sobre ligante seco) y 24 h de contacto