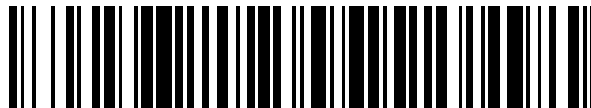


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 840**

51 Int. Cl.:

C09D 167/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2015 PCT/EP2015/063865**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193493**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2015 E 15729518 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3158017**

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

30 Prioridad:

20.06.2014 EP 14173281

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

12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENDRIKS, JOHANNES WILHELMUS MARIA;
KONING, CORNELIS EME;
LANSBERGEN, ADRIANUS JOZEPHUS
HENDRICUS y
PAPEGAAIJ, ALWIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 658 840 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

5 La presente invención se refiere al campo de las resinas para composiciones de revestimiento en aplicaciones decorativas tales como pinturas, especialmente resinas de poliéster autooxidables tales como resinas alquídicas así como a métodos para elaborar y usar estas resinas y a composiciones que las contienen y, por ejemplo para preparar dispersiones de estas resinas tales como emulsiones o disolvente al agua (WB) o al disolvente (SB).

10 Las pinturas alquídicas para aplicaciones profesionales y de bricolaje están sometidas a restricción técnica y ecológicas crecientes. Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) se deben reducir para proteger el medio ambiente y el uso de resinas alquídicas de alto contenido de sólidos está destinado a abordar este problema. El reto cuando se formular revestimientos con alto contenido de sólidos es disminuir la viscosidad de la resina sin afectar adversamente de forma importante a las propiedades de revestimiento por ejemplo al no 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 de base biológica según se define en la presente. Por ejemplo, un objetivo más preferido es reducir o eliminar el uso de ingredientes tales como anhídrido ftálico que no está fácilmente disponible a partir de una fuente con base biológica, mientras que se minimicen cualesquiera efectos adversos sobre el comportamiento del revestimiento.

20 Según se usa en la presente, una resina alquídica insaturada (por comodidad también abreviada en la presente como "resina alquídica") indica un poliéster que comprende uno o más restos de ácido graso insaturado que es autooxidable bajo aire en condiciones ambientales. Resinas alquídicas y emulsiones alquídicas se analizan en "Water borne and solvent based alkyds and their end user applications" de N. Tuck, volumen VI, Wiley/Sita Series In Surface Coatings technology ; (ISBN 471985910) publicado en 2000.

25 Las emulsiones alquídicas biorrenovables actuales tienden a mostrar un grado indeseable de amarilleamiento así como un secado lento. Las resinas alquídicas tienen tendencia a amarillearse en la oscuridad. Esto es más así para resinas alquídicas biorrenovables que contienen colofonia y relativamente mucho ácido graso. Las resinas alquídicas biorrenovables contienen o se obtienen a partir de unidades estructurales con base biológica.

30 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 a partir de una fuente con base biológica (es decir no fósil, biorrenovable). "Componentes biorrenovables" se refiere a componentes orgánicos en los que el carbono proviene de fuentes biológicas no fósiles.

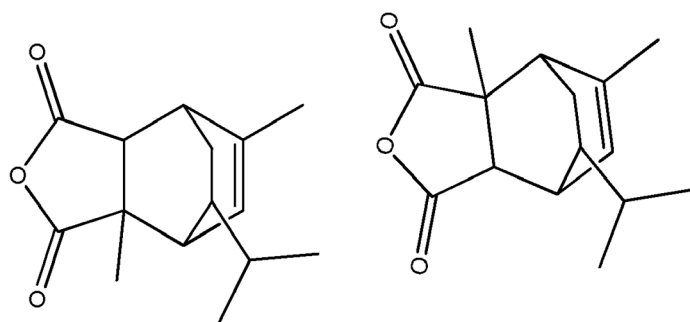
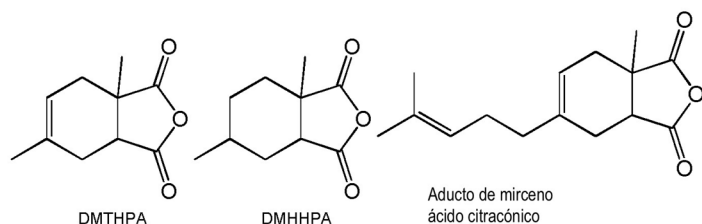
35 El anhídrido itacónico/citracónico y los dienos terpénicos así como el butadieno se mencionan como posibles monómeros para aductos de Diels Alder en una antigua patente de IG Farben de 1927 (documento GB 300130) cuyos autores eran los propios Diels y Alder. La preparación y la hidrogenación del aducto de isopreno y anhídrido citracónico se analizó en una patente de Veba Chemie de 1969 (documento US 3745179). Una patente de Huntsman más reciente (documento WO 04/096965) describe aductos de Diels-Alder con funcionalidad monoácido de derivados de ácido acrílico sobre mirceno para ser usados como tensioactivos. Sin embargo, ninguna de estas referencias sugiere el uso de estos aductos directamente en pinturas o como precursores poliméricos para preparar resinas alquídicas para el uso en pinturas.

45 Resinas alquídicas renovables se han descrito en los siguientes documentos. La solicitud en tramitación junto con la presente de los solicitantes EP13188226.8 (presentada el 11 de octubre de 2013) describe resinas alquídicas de imida que se preparan a partir de monómeros renovables pero usando una química muy diferente de las descritas en la presente. El documento WO2013-167662 (DSM) describe resinas alquídicas de itaconato que se pueden preparar a partir de materias primas con base biológica. Se usa un ácido o derivado de itaconato como un monómero para preparar una resina alquídica de bajo amarilleamiento.

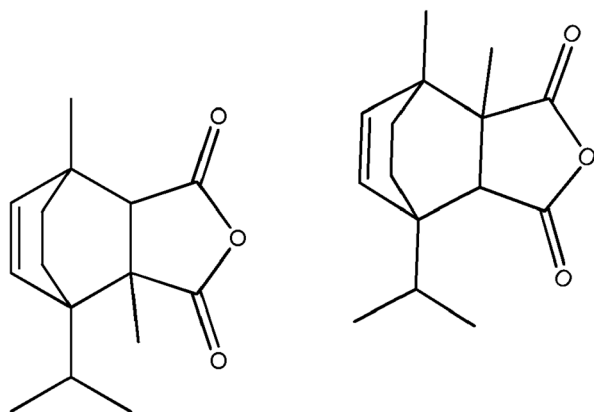
55 En contraste, la presente invención usa ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y/o anhídrido citracónico y/o ácido citracónico como una materia prima para una reacción de Diels Alder para preparar aductos de Diels Alder con funcionalidad ácido. Estos aductos de Diels Alder con funcionalidad ácido se pueden hacer reaccionar como precursor polimérico, bien directamente in situ o bien después del aislamiento, en una etapa de polimerización adicional para preparar una resina alquídica que por sí misma también se puede usar opcionalmente para formar un revestimiento (p. ej. como una pintura). Además, el documento WO2013-167662 no describe el uso de aductos de Diels Alder como los usados en la presente invención.

60 Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que ciertos aductos de Diels Alder basados en ácido citracónico o anhídrido de ácido citracónico se pueden usar como monómeros en la síntesis de resinas alquídicas. Los aductos se preparan a partir de (i) ácido citracónico y/o anhídrido de ácido citracónico y/o ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y (ii) un dieno conjugado C₄-C₁₄, tal como por ejemplo butadieno, isopreno (dando anhídrido dimetiltetrahidroftálico o DMTHPA) o terpenos con funcionalidad dieno conjugado C₄-C₁₄ tales como mirceno, felandreno y α-terpineno. El aducto de Diels Alder que está presente en el producto de condensación de la resina alquídica de la presente

invencción también se puede preparar a partir de ácido itacónico y/o anhídrido itacónico, en cuyo caso tiene que tener lugar una isomerización de ácido itacónico/anhídrido itacónico durante la preparación del aducto de Diels Alder, que se puede efectuar al preparar el aducto de Diels Alder a temperatura incrementada, por ejemplo a una temperatura superior a 50°C. El dieno conjugado C₄-C₁₄ también se puede preparar in situ a partir de un dieno en presencia de un catalizador de isomerización adecuado tal como yodo o un ácido fuerte como ácido fosfórico. Esta preparación in situ es adecuada en particular para la preparación de terpenos con funcionalidad dieno conjugado C₄-C₁₄, tal como por ejemplo la preparación de terpeno con funcionalidad dieno conjugado C₄-C₁₄ a partir de limoneno. El dieno conjugado C₄-C₁₄ usado en la presente invencción para preparar el aducto de Diels Alder es preferiblemente un dieno conjugado C₄-C₁₄ que no contiene funcionalidad ácido carboxílico. Los aductos pueden estar hidrogenados si se prefiere, pero no es necesario. Se muestran posteriormente las estructuras de algunos aductos ejemplares.



Aducto de felandreno anhídrido citracónico



15

Aducto de α-terpineno anhídrido citracónico

Preferiblemente, se usan ácido citracónico y/o anhídrido citracónico para preparar los aductos de Diels Alder. Más preferiblemente, se usa anhídrido citracónico para preparar los aductos de Diels Alder usados para preparar las resinas alquídicas de la presente invencción.

Inesperadamente, se ha descubierto que estos aductos pueden reemplazar al ácido ftálico y/o al anhídrido ftálico (totalmente o en parte) como un monómero para preparar resinas alquídicas para el uso en pinturas. Las resinas alquídicas preparadas con estos aductos muestran sorprendentemente propiedades mejoradas o comparables cuando se usan en pinturas, tales como buen secado, gran dureza y/o incluso más sorprendentemente bajo amarilleamiento. Esta gran dureza es notablemente en particular para monómeros cicloalifáticos basados en los aductos de Diels Alder que se usan en la presente invencción que reemplazan a monómeros aromáticos.

25

Por lo tanto, según la presente invención se proporciona una resina alquídica que comprende el producto de condensación de al menos los siguientes componentes

(A) un ácido polibásico (y/o un derivado de un ácido polibásico tal como un éster y/o un anhídrido de un ácido a polibásico),

5 (B) un alcohol polihidroxilado, y

(C) un ácido carboxílico hidrocarbonado C₁₂-C₆₀ lineal, y

10 opcionalmente (D) al menos un componente distinto a cualquiera de los componentes (A) a (C) en donde al menos una parte del ácido polibásico (A) es un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un semiéster de este aducto de Diels Alder y/o un diéster de este aducto de Diels Alder.

Ampliamente, en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una resina alquídica insaturada que comprende las etapas de

15 a. preparar aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄ y/o un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, y

b. hacer reaccionar el aducto de Diels Alder obtenido en a) directamente después de la preparación o alternativamente después de la recogida y el aislamiento en una etapa de esterificación con un prepolímero alquídico para formar la resina alquídica.

20 Ampliamente, en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una resina alquídica insaturada que comprende las etapas de

a. preparar aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄ y/o un diéster de este aducto de Diels Alder, y

25 b. hacer reaccionar, en una etapa de (trans)esterificación, el aducto de Diels Alder obtenido en a) directamente después de la preparación o alternativamente después de la recogida y el aislamiento con los componentes B, C y D y opcionalmente con ácido polibásico adicional (A) para formar la resina alquídica.

En otro aspecto, la invención proporciona una resina alquídica obtenida y/u obtenible mediante cualquier procedimiento de la invención.

30 Otro aspecto más de la presente invención proporciona una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica de la invención. Composiciones de revestimiento preferidas de la invención se seleccionan del grupo que consiste en: una pintura al disolvente y una pintura al agua.

35 Otro aspecto adicional de la invención proporciona un sustrato o artículo revestido con una composición de revestimiento de la invención.

Otro aspecto adicional más de la invención proporciona un método para revestir un sustrato o artículo que comprende las etapas de

40 A) revestir el sustrato o artículo con una composición de revestimiento de la invención; y

B) opcionalmente secar la composición in situ y/o opcionalmente curar la composición in situ para formar un revestimiento curado sobre la misma.

45 Resinas alquídicas preparadas a partir de las unidades estructurales basadas en Diels Alder de la invención se pueden preparar sin usar ingredientes tales como colofonias y así incrementar la velocidad de secado. Preferiblemente, las resinas alquídicas se preparan sin usar colofonias. Estos aductos de Diels-Alder se pueden usar como unidades estructurales que reemplazan (o todo o en parte) a monómeros ácidos aromáticos no renovables, tales como ácido ftálico y/o anhídrido ftálico, y sin embargo proporcionan el mismo nivel de dureza. Se pueden

alcanzar un secado más rápido y/o una dureza superior y/o un mejor amarilleamiento con respecto a las resinas alquídicas renovables de la técnica anterior.

5 Los aductos de Diels Alder usados en la presente invención se preparan a partir de (i) ácido citracónico y/o anhídrido de ácido citracónico y/o ácido itacónico y/o anhídrido itacónico y (ii) un dieno conjugado C₄-C₁₄. El ácido citracónico y el anhídrido citracónico preferiblemente usados para preparar el aducto en la presente invención se pueden preparar a partir de ácido itacónico/anhídrido de ácido itacónico, como tal, la resina alquídica de la presente invención puede contener, junto al aducto de ácido citracónico/anhídrido citracónico, también aducto de Diels Alder de ácido/anhídrido itacónico con el dieno conjugado C₄-C₁₄.

10 Preferiblemente, el dieno conjugado C₄-C₁₄ se selecciona del grupo que consiste en 1,3-butadieno, isopreno, terpeno o terpenos que contienen dobles enlaces conjugados o cualquier mezcla de los mismos. Un terpeno preferido que ya contiene dobles enlaces conjugados es el mirceno. En otra realización preferida, el terpeno que contiene dobles enlaces conjugados se prepara in situ al tratar a un terpeno tal como limoneno con un catalizador de isomerización tal como un ácido fuerte, por ejemplo ácido fosfórico. Lo más preferiblemente, los aductos de Diels Alder presentes en la resina alquídica de la presente invención se preparan a partir de isopreno, mirceno, felandreno, limoneno tratado con catalizador de isomerización o a partir de una mezcla de al menos dos de estos dienos.

15 Preferiblemente, en la resina alquídica según la presente invención, al menos una parte del ácido polibásico (A) es un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄.

20 El anhídrido citracónico se puede obtener totalmente a partir de materiales con base biológica. Por ejemplo, el anhídrido citracónico se puede elaborar a partir de ácido itacónico con base biológica, si es necesario in situ. Preferiblemente, el dieno, usado para preparar el producto de reacción con ácido citracónico y/o anhídrido de ácido citracónico, también se obtiene a partir de una fuente con base biológica. Por ejemplo, el isopreno y otros como limoneno estarán disponibles en calidad con base biológica en el futuro próximo, y el mirceno es un producto natural. El doble enlace en el aducto de Diels Alder se puede usar como tal, dando una dureza mejorada en resinas alquídicas (probablemente mediante reacciones de oxidación adicionales), o se puede hidrogenar, para dar un material alifático con un amarilleamiento aún más reducido.

25 "Terpeno" se refiere a los oligómeros presentes en la naturaleza de isopreno y sus derivados, o sus homólogos sintéticos, p. ej. a partir de pirólisis de corrientes residuales. Un terpeno contiene dos o más residuos de isopreno. Se sabe que ciertos terpenos poseen dobles enlaces conjugados, y por lo tanto son capaces de sufrir reacciones de adición de Diels Alder con dienófilos. Otros no contienen dobles enlaces conjugados pero se pueden isomerizar para dar dobles enlaces conjugados (tales como por ejemplo el limoneno). El terpeno es preferiblemente un mono-, sesqui- o diterpeno, y deseablemente es un hidrocarburo. Un terpeno preferido para el uso como el dieno es mirceno y/o limoneno.

35 Los terpenos se pueden usar para reacciones de Diels-Alder con anhídrido maleico y citracónico. El uso con anhídrido maleico es una de las reacciones de Diels-Alder clásicas y se describe muchas veces. El uso de anhídrido citracónico es nuevo y no se conocen precedentes. Terpenos conjugados como alfa-terpineno y alfa-felandreno se pueden hacer reaccionar a 170°C durante unas pocas horas con anhídrido citracónico para obtener los aductos de Diels-Alder esperados. Terpenos no conjugados como limoneno también se pueden usar para reacciones de Diels-Alder al añadir un agente de isomerización como ácido fosfórico a la mezcla de reacción con anhídrido citracónico, dando los mismos productos que los susodichos alfa-terpenos. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a aductos de Diels Alder obtenidos a partir de ácido citracónico o anhídrido citracónico con terpenos conjugados tales como alfa-terpineno y alfa-felandreno y también aductos de Diels Alder obtenidos a partir de ácido citracónico o anhídrido citracónico con terpenos conjugados al tratar los terpenos, tales como por ejemplo limoneno, con un catalizador de isomerización.

40 La preparación del aducto usado en la presente invención se puede llevar a cabo del modo convencional para las adiciones Diels Alder al calentar la mezcla de reacción de los monómeros, en proporciones sustancialmente estequiométricas o con exceso de dieno y opcionalmente en un disolvente orgánico adecuado, si se requiere para la fluidez. Se puede emplear un catalizador de Diels Alder, p. ej. un ácido de Lewis tal como cloruro de aluminio, sin embargo, se prefieren reacciones no catalizadas. La temperatura de reacción es preferiblemente mayor de 50°C, más preferiblemente mayor de 70°C y preferiblemente menor que la temperatura de descomposición del producto. La temperatura elevada se mantiene durante un tiempo suficiente para obtener un rendimiento aceptable del aducto. El tiempo requerido depende de la reactividad de los reactivos particulares, la temperatura, la estabilidad del producto y consideraciones comerciales (p. ej. el valor del producto frente al coste de prolongar la etapa de calentamiento), sin embargo, típicamente, es mayor de 30 minutos, preferiblemente mayor de una hora, más preferiblemente mayor de dos horas. La preparación del aducto usado en la presente invención se puede efectuar con presión así como sin presión, pero preferiblemente se efectúa con presión ya que son posibles temperaturas inferiores para obtener las mismas conversiones que son presión. La preparación del aducto basado en reaccionante volátil se efectúa preferiblemente con presión. La preparación del aducto usado en la presente invención se efectúa preferiblemente en presencia de un inhibidor de la polimerización, por ejemplo hidroquinona.

Preferiblemente, la cantidad total de los aductos de Diels Alder que se especifican anteriormente [es decir aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un semiéster de este aducto de Diels Alder y/o un diéster de este aducto de Diels Alder] presente en la resina alquídica es al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso (con relación a la cantidad en peso total de ácido polibásico presente en la resina alquídica), más preferiblemente al menos 75% en peso, aún más preferiblemente la cantidad de los aductos de Diels Alder que se especifican anteriormente presente en la resina alquídica es 100% en peso (con relación a la cantidad en peso total de ácido polibásico presente en la resina alquídica).

Preferiblemente, la cantidad de los componentes (A), (B), (C) y (D) usados para preparar la resina alquídica de la presente invención es de 10 a 50% en peso de (A), más preferiblemente de 15 a 40 % en peso de (A); de 10 a 40% en peso de (B)), más preferiblemente de 15 a 30% en peso de (B); de 1 a 80% en peso de (C), más preferiblemente de 10 a 70% en peso, aún más preferiblemente de 20 a 70% en peso de (C), con lo que la cantidad del total de los Componentes (A) a (D) es 100% en peso.

La resina alquídica según la presente invención comprende preferiblemente el producto de condensación de los componentes (A), (B), (C) y (D).

El Componente (A) de la resina alquídica de la presente invención es un ácido polibásico y/o un derivado de un ácido polibásico tal como un éster y/o un anhídrido de un ácido polibásico. En el caso de que la resina alquídica de la presente invención incluya otro ácido polibásico distinto a los aductos de Diels Alder que se especifican anteriormente, el ácido polibásico adicional se selecciona preferiblemente de ácido ftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acelaico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido furanodicarboxílico, ácido trimelítico, ácido piromelítico y cualquier mezcla de los mismos. Además, se puede usar aquí un derivado del ácido polibásico tal como un éster y/o anhídrido del ácido polibásico mencionado. Sin embargo, la cantidad de monómero de ácido ftálico (introducido mediante el uso de ácido ftálico y/o anhídrido ftálico) en la resina alquídica es preferiblemente menor de 25% en peso (con relación a la cantidad en peso total de resina alquídica), más preferiblemente menor de 20% en peso, aún más preferiblemente menor de 15% en peso, aún más preferiblemente menor de 10% en peso, aún más preferiblemente menor de 5% en peso, lo más preferiblemente como mucho 2% en peso y lo más preferiblemente 0% en peso. Preferiblemente, la cantidad total de aducto de Diels Alder de dieno conjugado y ácido maleico y aducto de Diels Alder de dieno conjugado y anhídrido de ácido maleico presente en la resina alquídica de la presente invención es menor de 15% en peso (con relación a la cantidad en peso total de resina alquídica), preferiblemente menor de 10% en peso, aún más preferiblemente menor de 5% en peso, lo más preferiblemente como mucho 2% en peso y lo más preferiblemente 0% en peso.

El Componente (B) de la resina alquídica de la presente invención es un polialcohol, preferiblemente un polialcohol con al menos tres grupos hidroxilo; preferiblemente seleccionado de glicerol; trimetilolpropano, pentaeritritol; manitol, sorbitol, sorbitano y cualquier mezcla de los mismos; más preferiblemente seleccionado de glicerol, pentaeritritol y una mezcla de los mismos.

El Componente (C) de la resina alquídica de la presente invención es preferiblemente un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos. El ácido graso comprende preferiblemente al menos un, preferiblemente al menos dos dobles enlaces, más preferiblemente al menos dos dobles enlaces no conjugados seleccionados preferiblemente de un resto linoleicamente insaturado (= insaturación linoleica). Preferiblemente, los ácidos grasos se obtienen de fuentes naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de taloil, ácido graso de aceite de linaza, preferiblemente ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de taloil.

El Componente (D) que está opcionalmente presente en la resina alquídica de la presente invención es, por ejemplo, ácido benzoico, ácido benzoico sulfonado, isoftálico sulfonado, ácido dimetilolpropiónico o un derivado neutralizado de ácido itacónico sulfonado, ácido benzoico sulfonado, isoftálico sulfonado, ácido dimetilolpropiónico, poliisocianato (principalmente diisocianato).

La presente invención se refiere además a una resina alquídica como la descrita anteriormente que se basa en disolvente o es un sólido. En una realización, la resina alquídica es un sólido, con lo que la resina alquídica es el producto de condensación que se describe anteriormente. En otra realización, la resina alquídica comprende el producto de condensación que se describe anteriormente en una cantidad preferiblemente de al menos 50% en peso (con relación a la resina alquídica) y comprende además disolvente y/o diluyente.

Además, la presente invención también se refiere a una emulsión alquídica al agua que comprende el producto de condensación que se describe anteriormente y agua, y donde se añade opcionalmente al menos un tensioactivo (preferiblemente una mezcla de tensioactivos no iónicos e iónicos) después de la reacción de los Componentes A a D y donde se añade opcionalmente al un tensioactivo (preferiblemente una mezcla de tensioactivos no iónicos e iónicos) durante la reacción de los componentes A a D. Tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales tales como sales de Na, K y NH₄ de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH₄ de aceites sulfonados, sales de Na, K y NH₄ de ácidos alquilsulfónicos,

5 sales de Na, K y NH₄ de alquilsulfatos, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos y/o amidas grasas etoxilados, y sales de Na, K y NH₄ de ácidos grasos tales como estearato Na y oleato Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo conectados a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (conectados a su vez a grupo éter poliglicólico), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo conectados a grupos de sal de amonio cuaternario. Tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de éter poliglicólico y compuestos de poli(óxido de etileno). Los tensioactivos también pueden ser tensioactivos poliméricos que también se describen como agentes humectantes. La cantidad de tensioactivos totales usada es preferiblemente al menos 0,1%, más preferiblemente al menos 1% en peso, lo más preferiblemente al menos 3% en peso y preferiblemente menos de 11%, más preferiblemente menos de 9% y lo más preferiblemente menos de 7% en peso basado en el peso del material de resina total. Preferiblemente, se usan una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

15 La presente invención también se refiere a una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica como la descrita anteriormente y/o una resina alquídica obtenida mediante el procedimiento que se describe anteriormente. En una realización preferida, la composición de revestimiento es al agua. En otra realización, la composición de revestimiento es al disolvente. La presente invención también se refiere a un sustrato o artículo que tiene revestida sobre el mismo una composición de revestimiento como la descrita en la presente (opcionalmente curada).

20 La presente invención también se refiere a un método para usar una resina alquídica como la descrita anteriormente y/o una resina alquídica obtenida mediante el procedimiento que se describe anteriormente para preparar una composición de revestimiento como la descrita anteriormente. La presente invención también se refiere a un método para preparar un sustrato o artículo revestido que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento como la descrita en la presente a un sustrato o artículo; opcionalmente secar la composición in situ y/u opcionalmente curar la composición in situ para formar un revestimiento sobre la misma.

25 La invención se demuestra ahora por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos apoyan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se restringe a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

Métodos de prueba

35 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 tratada y se usa como una medida de la concentración de grupos ácido carboxílico presente. El AN se determina convencionalmente mediante valoración y/o usando ASTM D974.

40 Método de medida del brillo

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

45 Dureza König

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

50 Determinación del peso molecular (Mw medio en peso)

A menos que el contexto dicte otra cosa, los pesos moleculares mencionados en esta solicitud son peso molecular medio en peso (también indicado en la presente como Mw) según se determina en una Alliance Waters 2695 GPC con dos columnas de PL-gel consecutivas, tipo Mixed-C, I/d = 300/7,5 mm (Polymer Laboratories), tamaño de las partículas de la columna 10 µm, usando tetrahidrofurano (THF) estabilizado modificado con 0,8% de ácido acético como el eluyente a 1 ml/min a 40°C y usando un detector del índice de refracción Alliance Waters 2414 a 40°C. Se usó un grupo de patrones de poliestireno con un intervalo de peso molecular de 500 a 7 × 10⁶ g/mol para calibrar el equipo de GPC.

60 Cálculo del peso molecular (Mn medio en número)

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

65

Condiciones estándar

5 Según se usa en la presente, 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 air de menos de o igual a 0,1 m/s.

Propiedades de secado (pruebas de tiempo libre de polvo de algodón hidrófilo (DFT) y tiempo libre de pegajosidad (TFT))

10 La prueba de adherencia de algodón hidrófilo mide la velocidad de secado superficial de una película de revestimiento. La prueba de adherencia de algodón hidrófilo se efectuó sobre una película de revestimiento aplicada con un aplicador de rendija de $100\ \mu\text{m}$ sobre una placa de vidrio. Después de aplicar la composición de revestimiento, una muestra de algodón hidrófilo (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
15 segundos el panel de vidrio se giró 180° y se observó si el algodón hidrófilo caía sin dejar fibras de algodón sobre la superficie. Cuando el algodón hidrófilo no se pegaba a la superficie, se registró el tiempo como el tiempo libre de polvo. Para el tiempo libre de pegajosidad se usó el mismo procedimiento, pero ahora se puso una pesa de 1 kg sobre el algodón hidrófilo. El tiempo libre de pegajosidad siempre se determinaba después de que se hubieran alcanzado las propiedades libres de polvo.

20 Amarilleamiento

25 El cambio de color debido al amarilleamiento se mide según CieLab. Una película de revestimiento se aplica con un aplicador de rendija de $100\ \mu\text{m}$ sobre una placa de vidrio y se secó durante una semana a temperatura ambiente. El color inicial según CieLab (valor L, valor a, valor b) se mide y el valor b se registra. Posteriormente, la película se almacena en un horno a 50°C durante 2 semanas. Desnuevo, se mide el color y el cambio en el valor b se registra como Δb . Cuanto mayor es Δb , más fuerte es el amarilleamiento. La fiabilidad se mejora mediante medidas adicionales después de 3 semanas..

Ejemplos y Experimentos comparativos

30 Ejemplo 1a (DMTHPA)

35 Se preparó el aducto de isopreno y anhídrido citracónico al mezclar los monómeros (isopreno en un exceso de 5%) con 250 ppm de hidroquinona en un reactor de presión agitado y calentar hasta 85°C durante 12 horas. Después de una etapa de destilación, aproximadamente 92% de producto se aislaba como un líquido móvil y se identificaba como una mezcla de 2 isómeros de anhídrido dimetiltetrahidroftálico (DMTHPA) mediante H NMR. La pureza se estimó 99,8% mediante GC.

Ejemplo 1b (resina alquídica a partir de DMTHPA)

40 Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 35,0 gramos de DMTHPA preparado según el ejemplo 1a, 26,6 gramos de pentaeritritol, 16,5 gramos de ácido benzoico y 37,1 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 230°C . La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. La resina se enfrió, se diluyó en xileno y se vertió. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplos comparativos Comp A a C

45 Se preparó una resina alquídica A comparativa al hacer reaccionar 168,2 gramos de anhídrido ftálico (PA), 155,4 gramos de pentaeritritol, 96,2 gramos de ácido benzoico y 217 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 230°C . La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. La resina se enfrió, se diluyó en xileno y se vertió.

50 Se produjeron las resinas comparativas B y C, respectivamente, al anhídrido ftálico sobre una base molar en el método descrito en el ejemplo comparativo A anterior, respectivamente, con anhídrido tetrahidroftálico (THPA) o anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA). El MTHPA es producido por Polynt SpA. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2a (DMHHPA)

DMTHPA preparado según el ejemplo 1a se hidrogenó usando un catalizador de paladio soportado en un reactor de presión agitado para dar anhídrido dimetilhexahidroftálico (DMHHPA). La H NMR mostraba la conversión del doble

enlace C=C, la GC mostraba la presencia de 4 compuestos que se formaban y la espectrometría de masas (usando ionización química) mostraba que el PM de los 4 picos es 182 (el PM de la materia prima del aducto de Diels-Alder es 180). Un patrón de fragmentación adicional de los 4 picos (usando impacto electrónico) indicaba que todos son isómeros/diastereoisómeros.

5 Ejemplo 2b (resina alquídica a partir de DMHHPA)

Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 45,6 gramos de DMHHPA preparado según el ejemplo 2a, 34 gramos de pentaeritritol, 21,1 gramos de ácido benzoico y 47,5 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 230°C. La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. La resina se enfrió, se diluyó en xileno y se vertió. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplos comparativos Comp D y E

Se produjeron las resinas comparativas D y E, respectivamente, al reemplazar el anhídrido ftálico sobre una base molar en el método descrito en el ejemplo comparativo A anterior, respectivamente, por anhídrido hexahidroftálico (HHPA) o anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA). El MHHPA es producido por Polynt SpA. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3a (Aducto de anhídrido citracónico - mirceno)

El aducto de mirceno y anhídrido citracónico se preparó al mezclar los monómeros en cantidades equivalentes a temperatura ambiente en un reactor agitado y calentar hasta 180°C durante 2 horas. Después de una etapa de destilación, se aislaba aproximadamente 97% de producto como un líquido móvil ligeramente amarillo del que se confirmó la identidad mediante H NMR.

Ejemplo 3b (resina alquídica a partir del aducto de anhídrido citracónico - mirceno)

Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 234 gramos del aducto preparado según el ejemplo 3a, 137,7 gramos de pentaeritritol, 80,1 gramos de ácido benzoico y 230,6 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 240°C. La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g. La resina se enfrió, se diluyó en xileno y se vertió. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4a (resina alquídica a partir de aducto de DMTHPA)

Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 227,4 gramos del aducto preparado según el ejemplo 1a, 170,5 gramos de pentaeritritol, 105,6 gramos de ácido benzoico y 238,2 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 240°C. La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 12 mg de KOH/g. La resina se enfrió y se diluyó con xileno. La resina se vertió.

Ejemplo 5a (resina alquídica a partir de DMHHPA)

Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 513 gramos del aducto preparado según el ejemplo 2a, 361 gramos de pentaeritritol, 178 gramos de ácido benzoico y 532 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 250°C. La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 12 mg de KOH/g. La resina se enfrió y el xileno se retiró mediante destilación a vacío. La resina se vertió y se usó en el ejemplo 5b.

Ejemplo 5b (resina en emulsión a partir de DMHHPA)

Se emulsionaron 302 gramos de la resina sólida procedente del ejemplo 6a como sigue. La resina se calentó hasta entre 50-80°C y se añadieron 51 gramos de una solución al 30% de un tensioactivo basado en alcohol muy ramificado que combina componentes aniónicos y no iónicos y 14 gramos de agua desmineralizada. La mezcla se neutralizó con una base no amónica y se agitó hasta homogeneidad. Se añadió agua desmineralizada durante 2 horas hasta que se obtenía un contenido de sólidos de 53%. La emulsión mostraba una apariencia lechosa y era estable.

45

Ejemplo 6a (resina alquídica a partir de aducto de anhídrido citracónico - mirceno)

5 Se preparó una resina alquídica al hacer reaccionar 351 gramos del aducto preparado según el ejemplo 3a, 200 gramos de pentaeritritol, 116 gramos de ácido benzoico y 335 gramos de ácidos grasos de soja a un máximo de 240°C. La esterificación se efectuó usando retirada de agua azeotrópica hasta un índice de acidez por debajo de 12 mg de KOH/g. La resina se enfrió y el xileno se retiró mediante destilación a vacío. La resina se vertió y se usó en el ejemplo 6b.

Ejemplo 6b (resina en emulsión a partir de aducto de anhídrido citracónico - mirceno)

10 Se emulsionaron 348 gramos de la resina sólida procedente de ejemplo 6a como sigue. La resina se calentó hasta entre 50-80°C y se añadieron 59 gramos de una solución al 30% de un tensioactivo basado en alcohol muy ramificado que combina componentes aniónicos y no iónicos y 25 gramos de agua desmineralizada. La mezcla se neutralizó con una base no amínica y se agitó hasta homogeneidad. Se añadió agua desmineralizada durante 2 horas hasta que se obtenía un contenido de sólidos de 51%. La emulsión mostraba una apariencia lechosa y era estable.

15 Ejemplos comparativos Comp F y G

Se preparó un aducto comparativo F usando anhídrido maleico y mirceno con el procedimiento del ejemplo 3a.

20 Se preparó una resina alquídica comparativa G al reemplazar el aducto de anhídrido citracónico - mirceno sobre una base molar en el método descrito en el ejemplo 3b anterior por aducto de anhídrido maleico - mirceno F. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo Comp H

25 Una resina que contenía aducto de colofonia - anhídrido citracónico como la ejemplificada en el documento WO2013/167662 se preparó como sigue: 400 g de ácidos grasos de taloil, 450 g de colofonia líquida y 114 g de ácido itacónico se cargaron a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y separador 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 175 g de glicerol. El reactor se calentó hasta 250°C bajo condiciones de reflujo de xileno y la destilación se detuvo cuando el índice de acidez alcanzaba 10 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 del disolvente azeotrópico xileno. Después de enfriar hasta menos de 100°C, la resina se vertió. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

30 Ejemplo comparativo Comp J

35 Una resina que contenía aducto de colofonia - anhídrido citracónico como la ejemplificada en el documento WO2013/167662 se preparó como sigue: 536 g de ácidos grasos de taloil, 203 g de colofonia líquida y 183 g de ácido itacónico se cargaron a un reactor equipado con termopar, agitador, flujo de nitrógeno y separador 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 184 g de glicerol. El reactor se calentó hasta 250°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 del disolvente azeotrópico xileno. Después de enfriar hasta menos de 100°C, la resina se vertió. Las propiedades de la resina se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo Comp K: Resina en emulsión

40 La emulsión comparativa K se preparó como sigue: Una muestra de la resina alquídica comparativa Comp A se liberó de xileno mediante destilación y se usó en el procedimiento de preparación ejemplificado en el Ejemplo 6b. La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 53%, mostraba una apariencia lechosa y era estable.

Tabla 1: Característica de las resinas

Ejemplo	Resina basada en:	Índice de acidez mg KOH/g	Mn Da	Mw kDa
1b	DMTHPA	6	2760	12
2b	DMHHPA	14	2310	9
3b	Aducto de mirceno - anhídrido citracónico	10	2960	20
4a	DMTHPA	10	2980	36
5a	DMHHPA	11	3700	40
6a	Aducto de mirceno - anhídrido citracónico, longitud del aceite 40%	9	2960	16
Comp A	PA	15	3050	19
Comp B	THPA	11	3810	189
Comp C	MTHPA	14	3150	40
Comp D	HHPA	14	3140	26
Comp E	MHHPA	13	3130	21
Comp G	Aducto de mirceno - anhídrido maleico	12	3420	85
Comp H	Aducto de colofonia-anhídrido citracónico, longitud del aceite 40%	8	1760	26
Comp J	Aducto de colofonia-anhídrido citracónico, longitud del aceite 66%	16	1970	105

Ejemplo 7: Pinturas

- 5 Se produjeron pinturas al mezclar en un aparato de disolución Cowless solución de resina (44 gramos de resina sólida), 28 gramos de Tioxide TR 92 (pigmento) y 0,30 gramos de Nuosperse FA 601 (dispersante) y molerlos como una pasta molida. Se añadieron a esta pasta bajo agitación 0,31 gramos de Borchi-Oxy-Coat (secante a base de hierro), 0,70 gramos de naftenato cálcico (secante a base de calcio), 1,83 gramos de Octasoligen Zirconium 12 (secante a base de circonio), 0,3 gramos de Borchinox M2 (agente antipelado) y xileno para dar viscosidad de aplicación.
- 10

Estas pinturas mostraban las siguientes propiedades (tabla 2).

Pintura	Pintura A1	Pintura B1	Pintura C1	Ej 7
Resina ejemplar usada en pintura	Comp A	Comp B	Comp C	Ej 1b
Resina basada en:	PA	THPA	MTHPA	DMTHPA
Secado de algodón hidrófilo, 100 µm húmedo				
tiempo libre de polvo (h:min)	0,25	0,47	1,02	1,01
tiempo libre de pegajosidad (h:min)	2,25	2,17	4,02	4,01
Dureza Konig en s, 100 µm húmedo				
1 día	31	19	19	20
7 días	49	34	28	48
14 días	66	40	40	63
28 días	77	45	59	87
Amarilleamiento en la oscuridad, 100 µm húmedo				
b* Inicial	2,11	2,21	2,47	2,42
db* después de 14 días 50°C	1,32	2,05	1,43	0,78
db* después de 21 días 50°C	1,87	3,16	2,04	1,13

5 Los resultados muestran que la pintura (Ejemplo 7) formulada con una resina de la invención (Ejemplo 1b preparado a partir de monómero de DMTHPA (aducto de mirceno y anhídrido citracónico) según la invención - Ejemplo 1a) muestra mejores resultados finales de dureza y amarilleamiento en comparación con las Pinturas A1, B1 y C1 de la técnica anterior, formuladas respectivamente a partir de las resinas comparativas Comp A, B y C. De forma interesante, el Ejemplo 7 es una pintura mejor que la Pintura A1 preparada usando una resina (Comp A) elaborada a partir de un monómero de anhídrido ftálico PA, que tiene mucho mejor amarilleamiento y desarrollo de dureza comparable e incluso mejor dureza final. Por otra parte, es particularmente sorprendente que el Ejemplo 7 también tiene propiedades mucho mejores que las Pinturas B1 y C1 formuladas a partir de resinas preparadas a partir de monómeros, respectivamente, de THPA (Comp B) y MTHPA (Comp C), que son análogos de DMTHPA basados en anhídrido maleico.

Ejemplo 8: Pinturas

15 Se produjeron pinturas al mezclar en un aparato de disolución Cowless solución de resina (44 gramos de resina sólida), 28 gramos de Tioxide TR 92 (pigmento) y 0,30 gramos de Nuosperse FA 601 (dispersante) y molerlos como una pasta molida. Se añadieron a esta pasta bajo agitación 0,31 gramos de Borch-Oxy-Coat (secante a base de hierro), 0,70 gramos de naftenato cálcico (secante a base de calcio), 1,83 gramos de Octasoligen Zirconium 12 (secante a base de circonio), 0,3 gramos de Borchinox M2 (agente antipelado) y xileno para dar viscosidad de aplicación.

20 Estas pinturas mostraban las siguientes propiedades (tabla 3).

Pintura	Pintura A2	Pintura D1	Pintura E1	Ej 8
Resina ejemplar usada en pintura	Comp A	Comp D	Comp E	Ej 2b
Resina basada en:	PA	HHPA	MHHPA	DMHHPA
Secado de algodón hidrófilo, 100 µm húmedo				
tiempo libre de polvo (h:min)	0:19	0:43	0:31	1:40
tiempo libre de pegajosidad (h:min)	4:57	5:21	5:04	5:19
Dureza König en s, 100 µm húmedo				
1 día	33	19	23	24
7 días	49	28	34	40
14 días	63	40	49	54
28 días	65	42	52	55
Amarilleamiento en la oscuridad, 100 µm húmedo				
b* Inicial	2,35	2,27	2,08	2,42
db* después de 14 días 50°C	1,29	0,96	1,04	1,17
db* después de 21 días 50°C	1,51	1,25	1,27	1,31

25 Los resultados muestran que la pintura (Ejemplo 8) formulada con una resina de la invención (Ejemplo 2b preparado a partir de monómero de DMHHPA (aducto hidrogenado de mirceno y anhídrido citracónico) según la invención - Ejemplo 2a) muestra mejores resultados de desarrollo de dureza y comparación con las Pinturas D1 y E1 de la técnica anterior, formuladas respectivamente a partir de las resinas comparativas Comp D y E. Mientras que todos los monómeros hidrogenados (HHPA, MHHPA y DMHHPA) dan como resultado pinturas con menos amarilleamiento en comparación con la Pintura A2 preparada usando una resina (Comp A) elaborada a partir de un monómero de PA, es particularmente sorprendente que el Ejemplo 8 también tenga mejores propiedades de dureza que las Pinturas D1 y E1 formuladas a partir de resinas preparadas, respectivamente, a partir de monómeros de, respectivamente, HHPA (Comp D) y MHHPA (Comp E), que son análogos de DMHHPA basados en anhídrido maleico.

Ejemplo 9: Pinturas

35 Se produjeron pinturas al mezclar en un aparato de disolución Cowless solución de resina (44 gramos de resina sólida), 28 gramos de Tioxide TR 92 (pigmento) y 0,30 gramos de Nuosperse FA 601 (dispersante) y molerlos como

una pasta molida. Se añadieron a esta pasta bajo agitación 0,31 gramos de Borch-Oxy-Coat (secante a base de hierro), 0,70 gramos de naftenato cálcico (secante a base de calcio), 1,83 gramos de Octasoligen Zirconium 12 (secante a base de circonio), 0,3 gramos de Borchinox M2 (agente antipelado) y xileno para dar viscosidad de aplicación.

5

Estas pinturas mostraban las siguientes propiedades (tabla 4).

Pintura	Pintura A3	Ej 9	Pintura G1	Pintura H1	Pintura J1
Resina ejemplar usada en pintura	Comp A	Ej 3b	Comp G	Comp H	Comp J
Resina basada en:	PA	CA-Mirceno	MA-Mirceno	CA-Colofonia	CA-Colofonia
Secado de algodón hidrófilo, 100 µm húmedo					
tiempo libre de polvo (h:min)	0:19	2:30	1:38	3:00	2:30
tiempo libre de pegajosidad (h:min)	4:57	6:24	4:49	> 8:00	5:30
Dureza König en s, 100 µm húmedo					
1 día	33	20	19	39	13
7 días	49	56	52	88	11
14 días	63	91	94	115	14
28 días	65	109	112	124	17
Amarilleamiento en la oscuridad, 100 µm húmedo					
b* Inicial	2,35	2,59	2,65	5,31	3,78
db* después de 14 días 50°C	1,29	2,25	2,70	4,40	4,71
db* después de 21 días 50°C	1,51	2,56	3,27	5,68	6,87

10 Los resultados muestran que la pintura (Ejemplo 9) formulada con una resina de la invención (Ejemplo 3b preparado a partir de un aducto de anhídrido citracónico - mirceno de la invención Ejemplo 3a) muestra desarrollo de dureza comparable y resultados de amarilleamiento mucho mejores en comparación con la Pintura G1 de la técnica anterior formulada a partir de la resina comparativa Comp G. La pintura de la invención también muestra resultados de amarilleamiento mucho mejores (a igual o mejor dureza) en comparación con las pinturas H1 y J1 de la técnica anterior formuladas a partir de las resinas Comp H y Comp G de la técnica anterior basadas en la publicación de patente WO2013/167662. Por otra parte, el ejemplo 9 es una pintura mejor que la Pintura A3 preparada usando una resina (Comp A) elaborada a partir de monómero de anhídrido ftálico PA, que tiene un desarrollo mucho mejor de la dureza.

15

Ejemplos 10-12: Pinturas

20 Se produjeron pinturas al mezclar en un aparato de disolución Cowless solución de resina (44 gramos de resina sólida), 28 gramos de Tioxide TR 92 (pigmento) y 0,30 gramos de Nuosperse FA 601 (dispersante) y molerlos como una pasta molida. Se añadieron a esta pasta bajo agitación 0,31 gramos de Borch-Oxy-Coat (secante a base de hierro), 0,3 gramos de Exkin 2 (agente antipelado) y xileno para dar viscosidad de aplicación.

25

Estas pinturas mostraban las siguientes propiedades (tabla 5).

Pintura	Pintura A4	Ej 10	Ej 11	Ej 12
Resina del ejemplo:	Comp A	4a	5a	6a
Tiempo de secado libre de polvo (s:min)	0:18	1:04	1:05	3:33
Tiempo de secado libre de pegajosidad (h:min)	5:23	8:00	7:05	7:33
Dureza König 1 día	27	10	23	14
Dureza König 7 días	54	56	53	48
Dureza König 14 días	65	69	62	76
Dureza König 28 días	73	86	66	102
Amarilleamiento en la oscuridad, 150 µm húmedo				
b* Inicial	2,38	2,27	2,08	2,67
Δb* después de 14 días 50°C	1,13	0,75	0,95	2,64
Δb* después de 21 días 50°C	1,50	1,04	1,28	3,24

- 5 Los resultados de la tabla 5 muestran que las pinturas formulada con resinas de la invención (Ejemplos 10 a 12) muestran mejores resultados bien de dureza final o bien de amarilleamiento (o ambos) en comparación con la Pintura A4 de la técnica anterior formulada a partir de la resina comparativa Comp A, tal como se encontró anteriormente para los ejemplos 8 y 9, respectivamente.

Ejemplos 13-14: Pinturas en emulsión

- 10 Se produjo una pasta al mezclar en un aparato de disolución Cowless 5,5 gramos de agua desmineralizada, 24 gramos de Tioxide TR 92 (pigmento), 1,2 gramos de Disperbyk 2015 (dispersante), 1 gramo de Rheolate 212 (espesante) y 0,2 gramos de Byk 028 (agente antiespumante) y molerlos hasta una pasta molida. Se añadieron bajo agitación a esta pasta emulsión de resina (26,24 gramos de resina sólida), 1,84 gramos de Borch-Oxy-Coat 1101 diluido 9:1 en agua desmineralizada (secante a base de hierro), 2,7 gramos de Rheolate 644 (espesante) y agua desmineralizada para dar 100 gramos de pintura

- 15 Estas pinturas en emulsión mostraban las siguientes propiedades (tabla 6).

Pintura	Pintura K1	Ej 13	Ej 14
Resina del ejemplo:	Comp K	5b	6b
Tiempo de secado libre de polvo (s:min)	0:30	2:00	3:30
Tiempo de secado libre de pegajosidad (h:min)	4:00	7:00	7:30
Dureza König 1 día	23	10	10
Dureza König 7 días	29	13	26
Dureza König 14 días	33	16	42
Dureza König 28 días	36	13	55
Amarilleamiento en la oscuridad, 150 µm húmedo			
b* Inicial	2,34	2,24	2,80
Δb* después de 14 días 50°C	2,35	1,87	3,56
Δb* después de 21 días 50°C	3,09	2,42	4,29
Valor medio de resistencia al agua (1-5)	4,6	2,8	3,0
Brillo, 100 µm húmedo después de 1 día, 20°/60°	89/96	70/87	89/97

- 20 Los resultados de la tabla 6 muestran que las pinturas formulada con emulsiones de la invención (Ejemplos 13 y 14) muestran mejores resultados bien de dureza final o bien de amarilleamiento en comparación con una pintura basada en la técnica anterior disponible comercialmente.

REIVINDICACIONES

1. Resina alquídica que comprende el producto de condensación de al menos los siguientes componentes

(A) un ácido polibásico,

(B) un alcohol polihidroxilado, y

5 (C) un ácido monocarboxílico hidrocarbonado C₁₂-C₆₀ lineal, y

opcionalmente (D) al menos un componente distinto de cualquiera de los componentes (A) a (C), caracterizado por que al menos una parte del ácido polibásico (A) es un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un semiéster de este aducto de Diels Alder y/o un diéster de este aducto de Diels Alder.

10

2. Resina alquídica según la reivindicación 1, caracterizada por que al menos una parte del ácido polibásico (A) es un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄.

15

3. Resina alquídica según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la cantidad total de los aductos de Diels Alder que se especifican en la reivindicación 1 presente en la resina alquídica es al menos 25% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso, aún más preferiblemente la cantidad de los aductos de Diels Alder que se especifican en la reivindicación 1 presente en la resina alquídica es 100% en peso (con relación a la cantidad en peso total de ácido polibásico presente en la resina alquídica).

20

4. Resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cantidad de componentes (A)-(D) usada para preparar la resina alquídica es de 10 a 50% en peso de (A), preferiblemente de 15 a 40% en peso de (A), de 10 a 40% en peso de (B), preferiblemente de 15 a 30% en peso de (B), de 1 a 80% en peso de (C), preferiblemente de 10 a 70% en peso de (C), más preferiblemente de 20 a 70% en peso de (C), siendo la cantidad del total de Componentes (A) a (D) 100% en peso.

25

5. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente (C) es un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos.

30

6. Una resina alquídica según la reivindicación 5, caracterizada por que el ácido graso comprende al menos uno, preferiblemente al menos dos dobles enlaces, más preferiblemente al menos dos dobles enlaces no conjugados seleccionados preferiblemente de un resto linoleicamente insaturado (= insaturación linoleica).

35

7. Una resina alquídica según la reivindicación 5, caracterizada por que los ácidos grasos se obtienen de fuentes naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de taloil, ácido graso de aceite de linaza, preferiblemente ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de taloil.

40

8. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina alquídica se prepara sin usar colofonia.

9. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el Componente (B) es un polialcohol con al menos tres grupos hidroxilo, preferiblemente seleccionado de glicerol; trimetilolpropano, pentaeritritol; manitol, sorbitol, sorbitano y cualquier mezcla de los mismos, más preferiblemente seleccionado de glicerol, pentaeritritol y una mezcla de los mismos.

45

10. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina alquídica incluye un ácido polibásico (A) adicional seleccionado de ácido ftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acelaico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido furanodicarboxílico, ácido trimelítico, ácido piromelítico y cualquier mezcla de los mismos.

50

11. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el dieno conjugado C₄-C₁₄ es un dieno conjugado que no contiene funcionalidad ácido carboxílico y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en 1,3-butadieno, isopreno, terpeno o terpenos que contienen dobles enlaces conjugados y cualquier mezcla de los mismos.

55

12. Una resina alquídica según la reivindicación 11, caracterizada por que el terpeno que tiene dobles enlaces conjugados es mirceno y/o felandreno.

13. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el dieno conjugado C₄-C₁₄ es isopreno y/o mirceno y/o limoneno tratado con un catalizador de isomerización.
- 5 14. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cantidad de monómero de ácido ftálico en la resina alquídica es menor de 25% en peso (con relación a la cantidad en peso total de resina alquídica), preferiblemente menor de 20% en peso, más preferiblemente menor de 15% en peso, aún más preferiblemente menor de 10% en peso, aún más preferiblemente menor de 5% en peso, lo más preferiblemente como mucho 2% en peso y lo más preferiblemente 0% en peso.
- 10 15. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cantidad total de aducto de Diels Alder de dieno conjugado y ácido maleico y aducto de Diels Alder de dieno conjugado y anhídrido de ácido maleico es menor de 15% en peso (con relación a la cantidad en peso total de resina alquídica), preferiblemente menor de 10% en peso, aún más preferiblemente menor de 5% en peso, lo más preferiblemente como mucho 2% en peso y lo más preferiblemente 0% en peso.
- 15 16. Una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que es al agua o es un sólido.
- 20 17. Una emulsión alquídica que comprende un producto de condensación según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, emulsión que es al agua, y en la que opcionalmente se añade al menos un tensioactivo (preferiblemente una mezcla de tensioactivos no iónicos e iónicos) después de la reacción de los Componentes A a D y en la que opcionalmente se añade al menos un tensioactivo (preferiblemente una mezcla de tensioactivos no iónicos e iónicos) durante de la reacción de los Componentes A a D.
- 25 18. Un procedimiento para preparar una resina alquídica insaturada según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende las etapas de
- (a) preparar aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄ y/o un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, y
- 30 (b) hacer reaccionar el aducto de Diels Alder obtenido en a) directamente después de la preparación o alternativamente después de la recogida y el aislamiento en una etapa de esterificación con un prepolímero alquídico para formar la resina alquídica.
- 35 19. Un procedimiento para preparar una resina alquídica insaturada según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende las etapas de
- (a) preparar aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de ácido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄, un aducto de Diels Alder (opcionalmente hidrogenado) de anhídrido citracónico con dieno conjugado C₄-C₁₄ y/o un diéster de este aducto de Diels Alder, y
- 40 (b) hacer reaccionar, en una etapa de (trans)esterificación, el aducto de Diels Alder obtenido en a) directamente después de la preparación o alternativamente después de la recogida y el aislamiento con los componentes B, C y D y opcionalmente con ácido polibásico adicional (A) para formar la resina alquídica.
- 45 20. Una composición de revestimiento que comprende una resina alquídica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 y/o una emulsión alquídica según la reivindicación 17 y/o una resina alquídica obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18-19.
- 50 21. Un sustrato o artículo revestido con una composición de revestimiento (opcionalmente curada) según la reivindicación 20.
22. Un método para preparar un sustrato o artículo revestido que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento según la reivindicación 20 a un sustrato o artículo; opcionalmente secar la composición in situ y/u opcionalmente curar la composición in situ para formar un revestimiento sobre el mismo.