

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 750**

51 Int. Cl.:

C08G 81/02 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2014** **E 14182994 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2842985**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato**

30 Prioridad:

30.08.2013 DE 102013109508

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

25.06.2019

73 Titular/es:

**SYNTHOPOL CHEMIE DR. RER. POL. KOCH
GMBH & CO. KG (100.0%)**

**Alter Postweg 35
21614 Buxtehude, DE**

72 Inventor/es:

KONRAD, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 717 750 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

Procedimiento para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aglutinantes de núcleo-cáscara diluibles con agua en forma de resinas alquídicas modificadas con acrilato evitando disolventes aromáticos, resinas alquídicas modificadas con acrilato preparadas según este procedimiento y el uso como aglutinante en barnices diluibles en agua o como aglutinante en tintas de impresión y escritura.
- 10 Los aglutinantes diluibles con agua a base de resina alquídica modificada con acrilato son adecuados como base para barnices diluibles en agua de secado al aire y al horno de alta calidad, que pueden aplicarse mediante procedimientos convencionales. Se caracterizan en particular por una buena estabilidad a largo plazo incluso a temperaturas como las que se dan en zonas fuera de las zonas climáticas templadas. Además, presentan una buena capacidad de secado así como buenas propiedades de película.
- 15 De acuerdo con el documento US 4010126 A o el documento US 3600345 A, una forma convencional de producir resinas alquídicas modificadas con acrilato consiste en construir una resina de acrilato en presencia de una resina alquídica, que contiene grupos hidroxilo, y esterificarla con la resina de acrilato así resultante, que presenta un alto índice de acidez.
- 20 La modificación de acrilato de resina alquídica puede llevarse a cabo de acuerdo con el documento US 2890185 A1, por un lado como procedimiento de fusión, por otro lado como procedimiento azeotrópico, también denominado procedimiento de disolvente.
- 25 En el procedimiento de fusión, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a 260 °C, eliminando la corriente de gas inerte usada el agua de condensación resultante durante la esterificación de la mezcla de reacción. Este procedimiento tiene la desventaja de que tiene lugar de manera relativamente lenta. En particular puede producirse, a este respecto, no obstante, fácilmente reacciones secundarias que pueden tener como consecuencia una decoloración oscura indeseada del producto final.
- 30 Un procedimiento de fusión para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato lo desvela el documento DE 912752 C. En este procedimiento se calientan productos de polimerización de bajo peso molecular o productos de polimerización mixtos de ésteres de ácidos etilcarboxílicos y alcoholes monohidricos dado el caso α -sustituidos y mono- o diésteres de ácidos grasos de aceite y alcoholes polihídricos con uno o más ácidos orgánicos polibásicos o sus anhídridos. No obstante, la adición de los ácidos orgánicos polibásicos o sus anhídridos se efectúa en un momento en el que la mezcla de producto de polimerización y éster del ácido graso todavía no es homogénea. En este procedimiento se forma la resina alquídica con ello solo en presencia del poliácrlato.
- 35 En el proceso azeotrópico, la esterificación se lleva a cabo en presencia de una pequeña cantidad de disolvente azeotrópico insoluble en agua. Un disolvente azeotrópico tiene que ser químicamente inerte y debería tener también un buen poder disolvente frente a sustancias de polaridad muy diferente, por lo que en la práctica se usan disolventes aromáticos, habitualmente xileno. El procedimiento se lleva a cabo en una destilación azeotrópica continua del disolvente. A este respecto, la mezcla de vapor de disolventes aromáticos tales como el xileno y el agua se condensa, el agua se separa y el destilado orgánico vuelve al recipiente de reacción. Aunque el procedimiento azeotrópico posibilita una mayor velocidad de esterificación que el procedimiento de fusión, los disolventes aromáticos usados a este respecto presentan la desventaja de que son perjudiciales para la salud. Así, el xileno, por ejemplo, es nocivo para la salud en las concentraciones correspondientes cuando se absorbe a través de la piel y las vías respiratorias. Por tanto, el disolvente aromático tiene que eliminarse mediante destilación tras una etapa de elaboración correspondiente. No obstante, no puede efectuarse por completo una destilación, de modo que siempre permanecen ciertas cantidades en el producto. Dado el caso, no se pueden cumplir, por tanto, requisitos muy elevados en cuanto al contenido de disolventes aromáticos. Estos elevados requisitos pueden encontrarse a veces en el sector de barnizados, de modo que incluso una cantidad relativamente pequeña de xileno de aproximadamente 0,1-1 % en peso, referida a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato, representa un criterio de exclusión. Por ejemplo, los criterios del denominado "cisne nórdico" prevén un contenido de aromatos muy bajo (el denominado "VAC", *volatile aromatic content*) de como máximo el 0,1 % en peso. Dichos valores bajos son posibles en concreto destilativamente, aunque exigen un elevado esfuerzo en cuanto a aparatos.
- 40 En el proceso azeotrópico, la esterificación se lleva a cabo en presencia de una pequeña cantidad de disolvente azeotrópico insoluble en agua. Un disolvente azeotrópico tiene que ser químicamente inerte y debería tener también un buen poder disolvente frente a sustancias de polaridad muy diferente, por lo que en la práctica se usan disolventes aromáticos, habitualmente xileno. El procedimiento se lleva a cabo en una destilación azeotrópica continua del disolvente. A este respecto, la mezcla de vapor de disolventes aromáticos tales como el xileno y el agua se condensa, el agua se separa y el destilado orgánico vuelve al recipiente de reacción. Aunque el procedimiento azeotrópico posibilita una mayor velocidad de esterificación que el procedimiento de fusión, los disolventes aromáticos usados a este respecto presentan la desventaja de que son perjudiciales para la salud. Así, el xileno, por ejemplo, es nocivo para la salud en las concentraciones correspondientes cuando se absorbe a través de la piel y las vías respiratorias. Por tanto, el disolvente aromático tiene que eliminarse mediante destilación tras una etapa de elaboración correspondiente. No obstante, no puede efectuarse por completo una destilación, de modo que siempre permanecen ciertas cantidades en el producto. Dado el caso, no se pueden cumplir, por tanto, requisitos muy elevados en cuanto al contenido de disolventes aromáticos. Estos elevados requisitos pueden encontrarse a veces en el sector de barnizados, de modo que incluso una cantidad relativamente pequeña de xileno de aproximadamente 0,1-1 % en peso, referida a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato, representa un criterio de exclusión. Por ejemplo, los criterios del denominado "cisne nórdico" prevén un contenido de aromatos muy bajo (el denominado "VAC", *volatile aromatic content*) de como máximo el 0,1 % en peso. Dichos valores bajos son posibles en concreto destilativamente, aunque exigen un elevado esfuerzo en cuanto a aparatos.
- 45 En el proceso azeotrópico, la esterificación se lleva a cabo en presencia de una pequeña cantidad de disolvente azeotrópico insoluble en agua. Un disolvente azeotrópico tiene que ser químicamente inerte y debería tener también un buen poder disolvente frente a sustancias de polaridad muy diferente, por lo que en la práctica se usan disolventes aromáticos, habitualmente xileno. El procedimiento se lleva a cabo en una destilación azeotrópica continua del disolvente. A este respecto, la mezcla de vapor de disolventes aromáticos tales como el xileno y el agua se condensa, el agua se separa y el destilado orgánico vuelve al recipiente de reacción. Aunque el procedimiento azeotrópico posibilita una mayor velocidad de esterificación que el procedimiento de fusión, los disolventes aromáticos usados a este respecto presentan la desventaja de que son perjudiciales para la salud. Así, el xileno, por ejemplo, es nocivo para la salud en las concentraciones correspondientes cuando se absorbe a través de la piel y las vías respiratorias. Por tanto, el disolvente aromático tiene que eliminarse mediante destilación tras una etapa de elaboración correspondiente. No obstante, no puede efectuarse por completo una destilación, de modo que siempre permanecen ciertas cantidades en el producto. Dado el caso, no se pueden cumplir, por tanto, requisitos muy elevados en cuanto al contenido de disolventes aromáticos. Estos elevados requisitos pueden encontrarse a veces en el sector de barnizados, de modo que incluso una cantidad relativamente pequeña de xileno de aproximadamente 0,1-1 % en peso, referida a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato, representa un criterio de exclusión. Por ejemplo, los criterios del denominado "cisne nórdico" prevén un contenido de aromatos muy bajo (el denominado "VAC", *volatile aromatic content*) de como máximo el 0,1 % en peso. Dichos valores bajos son posibles en concreto destilativamente, aunque exigen un elevado esfuerzo en cuanto a aparatos.
- 50 El procedimiento azeotrópico se aplica, por ejemplo, en el documento EP 0029145 A2. Este documento de registro desvela un procedimiento para la preparación de emulsiones acuosas para barnices de secado al aire y al horno a base de resinas alquídicas modificadas con polietilenglicol con una estabilidad a largo plazo mejorada.
- 55 En este procedimiento se convierten ésteres del ácido graso, que presentan restos de polietilenglicol unidos a modo de éter, con materias primas de resina alquídica habituales bajo circulación azeotrópica con xileno hasta dar un precursor de resina alquídica, que se esterifica en un paso de procedimiento posterior con un producto de polimerización de vinilo que contiene restos de ácido metacrílico ácido y de ácido graso oleoso. Para acelerar la esterificación del precursor de resina alquídica con el producto de polimerización de vinilo antes mencionado pueden
- 60 En este procedimiento se convierten ésteres del ácido graso, que presentan restos de polietilenglicol unidos a modo de éter, con materias primas de resina alquídica habituales bajo circulación azeotrópica con xileno hasta dar un precursor de resina alquídica, que se esterifica en un paso de procedimiento posterior con un producto de polimerización de vinilo que contiene restos de ácido metacrílico ácido y de ácido graso oleoso. Para acelerar la esterificación del precursor de resina alquídica con el producto de polimerización de vinilo antes mencionado pueden
- 65 En este procedimiento se convierten ésteres del ácido graso, que presentan restos de polietilenglicol unidos a modo de éter, con materias primas de resina alquídica habituales bajo circulación azeotrópica con xileno hasta dar un precursor de resina alquídica, que se esterifica en un paso de procedimiento posterior con un producto de polimerización de vinilo que contiene restos de ácido metacrílico ácido y de ácido graso oleoso. Para acelerar la esterificación del precursor de resina alquídica con el producto de polimerización de vinilo antes mencionado pueden

añadirse pequeñas cantidades de xileno como agente arrastrador azeotrópico.

El producto de la conversión con el producto de polimerización se emulsiona en agua a continuación con neutralización de los grupos carboxilo con amoníaco o aminas y con adición de disolventes auxiliares orgánicos. Obtiene sus buenas propiedades de estabilidad a pesar de una proporción de poliglicol relativamente baja del 3 al 8 % debido a la proporción en gran medida insaponificable de los grupos estabilizadores.

En el documento DE 2416658 A1, la neutralización de resinas acrílicas modificadas con ácido acrílico o metacrílico conduce a resinas alquídicas solubles o dispersables en agua, que son adecuadas en particular para la producción de pinturas a base de agua.

Como se muestra en el documento DE 1218642 B, la neutralización y consecuentemente la solubilización en agua de resinas alquídicas modificadas con aceite puede efectuarse, por ejemplo, mediante determinados aminoetanolos o aminopropanoles.

Partiendo del estado de la técnica, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato, en el que la esterificación de la resina alquídica con la resina de acrilato pueda llevarse a cabo prescindiendo de disolventes aromáticos, tales como por ejemplo xileno, y sin que exista el riesgo de la formación de productos secundarios.

Este objetivo se consigue mediante el procedimiento azeotrópico, comprendiendo el procedimiento para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato las siguientes etapas: proporcionar una mezcla de reacción con un índice de acidez de más de 55, preferentemente más de 70 g KOH/kg, que contiene

- a) resina alquídica que contiene grupos hidroxilo con un índice de acidez de menos de 15 g KOH/kg y un índice hidroxilo de 30 a 200 g KOH/kg, preferentemente de 50 a 160 g KOH/kg,
- b) resina de acrilato, que presenta un índice de acidez de 130 a 260, preferentemente de 190 a 220 g KOH/kg, y
- c) del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 8 % en peso, de un éster no aromático con un punto de ebullición de menos de 200 °C, preferentemente de menos de 180 °C, a presión estándar como disolvente y agente arrastrador, preferentemente acetato de butilo o propionato de butilo, conversión de la mezcla de reacción a una temperatura de hasta menos de 220 °C, con la obtención de la resina alquídica modificada con acrilato con
 - un índice de acidez reducido relativamente en al menos 5 unidades, preferentemente en al menos 10, en particular al menos 20, en comparación con la mezcla de reacción y
 - un índice de acidez absoluto de menos de 65 g KOH/kg, preferentemente menos de 50 g KOH/kg y en particular con preferencia más de 30 hasta menos de 45 g KOH/kg, por esterificación mediante destilación azeotrópica del éster no aromático,

refiriéndose el índice de acidez o índice hidroxilo indicado, respectivamente, a los componentes no volátiles de la resina o de las resinas. Las formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación. Proporcionar una mezcla de reacción comprende también que la mezcla de reacción por lo que respecta a la concentración de a) a c) esté presente solo temporalmente, porque por ejemplo la concentración, por ejemplo mediante la eliminación del éster no aromático, se ajusta solo durante la conversión a la zona de concentración requerida.

En particular, este objetivo se consigue sorprendentemente de tal modo que como disolvente y agente arrastrador se usa el éster no aromático con un punto de ebullición de < 200 °C a presión normal, preferentemente acetato de butilo o propionato de butilo, en particular acetato de butilo.

Los ésteres no aromáticos presentan en comparación con disolventes aromáticos numerosas ventajas.

Por un lado, tienen la ventaja de que presentan un potencial nocivo para la salud claramente menor que los disolventes aromáticos. Por tanto, el sector de aplicación de resinas alquídicas modificadas con acrilato, que resultan de una esterificación de acuerdo con la invención de la resina alquídica con el uso de por ejemplo acetato de butilo es más amplia que el de resinas correspondientes que resultan de una reacción de esterificación con el uso de disolventes aromáticos. Por ejemplo, son adecuados por tanto también para el uso en el sector de barnices.

Por otro lado, los ésteres no aromáticos, tal como por ejemplo acetato de butilo, presentan un punto de ebullición más bajo y por ello una presión de vapor mayor que los disolventes aromáticos usados habitualmente, tal como por ejemplo xileno. Dichos ésteres pueden destilarse, por tanto, de manera comparativamente sencilla. Como consecuencia, el producto puede prepararse también en una pureza superior, es decir, con una menor proporción de disolventes restantes. La ventaja de la menor toxicidad se refuerza más de este modo. Cuando, por otro lado, en el caso de aplicación concreto puede aceptarse una mayor cantidad de restos en ésteres no aromáticos tal como acetato de butilo, por ejemplo del 1,0 % en peso o más en comparación con el 0,1 % en peso o menos, referido a componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato, puede reducirse así el esfuerzo en cuanto a aparatos y/o la duración en el tiempo de la destilación en comparación con el xileno.

El resto que permanece en la resina alquídica modificada con acrilato en ésteres no aromáticos funciona, además, como agentes solubilizantes y/o plastificantes, en particular con respecto a la proporción de acrilato. Por el término “agentes solubilizantes” se entienden en la presente solicitud disolventes orgánicos en los que la resina alquídica modificada con acrilato es soluble tanto en el estado neutralizado como en el estado no neutralizado. Este resto en ésteres no aromáticos simplifica la solución y/o dispersión de la resina alquídica en agua preparada. Cuando se aplica a un sustrato una formulación de barniz terminada a base de la resina alquídica modificada con acrilato, al éster no aromático se le pueden atribuir propiedades de apoyo en la formación de la película.

Debido al poder de disolución alto de ésteres no aromáticos, como acetato de butilo en particular, la esterificación de acuerdo con la invención de la resina alquídica hasta dar resina alquídica modificada con acrilato discurre a menudo con una velocidad de reacción más alta que la esterificación correspondiente con el uso de disolventes aromáticos, tal como xileno.

Los ésteres no aromáticos no son disolventes inertes y causan habitualmente transesterificaciones no deseadas durante las reacciones de esterificación como reacción secundaria. No obstante, se comprobó que dichas transesterificaciones sorprendentemente pueden evitarse en su mayor medida cuando por un lado (i) la destilación azeotrópica del éster no aromático se lleva a cabo a una temperatura de 170 hasta menos de 220 °C, y por otro lado (ii) la mezcla de reacción se hace reaccionar en caso de la esterificación con destilación azeotrópica y evitando en su mayor parte la degradación de la estructura de cadena de la resina de acrilato y resina alquídica con un índice de acidez reducido en al menos 5 unidades, preferentemente en al menos 10, en particular al menos 20 en comparación con la mezcla de reacción, y con la obtención de un índice de acidez absoluto de menos de 65 g KOH/kg, preferentemente inferior a 50 g KOH/kg y en particular con preferencia superior a 30 hasta inferior a 45 g KOH/kg, y preferentemente puede llevarse a cabo además (iii) la etapa de esterificación conservando los dos criterios mencionados anteriormente en un periodo de tiempo relativamente corto (preferentemente por debajo de 1 hora).

En la presente solicitud se refieren los índices de acidez o índices de hidroxilo siempre respectivamente a los componentes no volátiles de la resina o de las resinas.

En la presente solicitud se determinan las proporciones no volátiles, es decir, las proporciones de componentes no volátiles, siempre de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251.

La determinación del índice de acidez de una resina se efectúa en el marco de esta solicitud siempre según un procedimiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114. A este respecto se disuelven aproximadamente 5 g de una muestra de resina en 30 a 50 ml de una mezcla de disolventes de etanol y xileno en una relación de volumen de 1:2. Esta solución se titula entonces con una solución de hidróxido de potasio metanólica molar de 0,1. La fenolftaleína o el azul de bromotimol funcionan como indicadores.

Por tanto, en comparación con el procedimiento de fusión, el procedimiento azeotrópico de acuerdo con la invención presenta además la ventaja considerable e igualmente inesperada de proporcionar una resina alquídica modificada con acrilato que no contiene (casi) ningún producto secundario.

La invención se refiere, además, a una resina alquídica modificada con acrilato, que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

La resina alquídica modificada con acrilato de acuerdo con la invención se caracteriza, por ejemplo, por un bajo amarilleamiento oscuro debido a la (casi) ausencia de productos secundarios en su preparación, así como por sus buenas resistencias a la intemperie, a los productos químicos y a las influencias ambientales corrosivas. Además, presenta una buena humectación de pigmentos y sustratos.

Además, la invención se refiere al uso de la resina alquídica modificada con acrilato de acuerdo con la invención como aglutinante en barnices diluibles en agua.

Los aglutinantes se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo como pinturas al agua, como “óleos” para el cuidado de la madera y como esmaltes, tanto en el sector de la pintura profesional como en los correspondientes productos de bricolaje. Por otro lado pueden cubrirse también muchas aplicaciones industriales, tales como en particular el uso en imprimaciones, barnices de acabado y monocapa, así como rellenos. La madera y el metal, así como muchos otros sustratos, tales como por ejemplo plásticos o materiales de construcción inorgánicos típicos, son posibles como sustratos. De este modo, pueden revestirse piezas de construcción, muebles, máquinas y muchos otros objetos de uso cotidiano.

Las resinas alquídicas modificadas con acrilato de acuerdo con la invención pueden usarse, además, como aglutinante en tintas de impresión y de escritura a base de agua o como aditivo en sistemas adhesivos.

Resina alquídica usada

Por “resinas alquídicas” se entienden poliésteres de acuerdo con la invención que se preparan con el uso de ácidos monocarboxílicos normalmente con 5 a 22 átomos de carbono, o sus derivados, en particular ácidos grasos.

Las resinas alquídicas usadas de acuerdo con la invención tienen índices de acidez solo bajos de menos de 15 g

ES 2 717 750 T3

KOH/kg, en particular menos de 10 g KOH/kg, y presentan índices de hidroxilo de 30 a 200 g KOH/kg, preferentemente de 50 a 160 g KOH/kg y en particular de 80 a 130 g KOH/kg.

5 La determinación del índice hidroxilo de una resina se efectúa en el marco de esta solicitud siempre según un procedimiento de acuerdo con la norma DIN 53240.

Las resinas alquídicas pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento de ácidos grasos o el procedimiento de triglicéridos.

10 En el procedimiento de ácidos grasos se obtienen las resinas alquídicas en un procedimiento de una sola olla mediante la policondensación de alcoholes polihídricos, los denominados polioles, con compuestos de ácido policarboxílico en presencia de al menos ácidos grasos saturados y/o insaturados o de un anhídrido de los mismos. Por compuestos de ácido policarboxílico, en la presente solicitud deben entenderse ácidos carboxílicos polivalentes, es decir, ácidos policarboxílicos, anhídridos de dichos ácidos carboxílicos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos o mezclas de los mismos. Preferentemente deben entenderse por estos ácidos policarboxílicos y/o anhídridos de dichos ácidos carboxílicos. En el procedimiento de ácidos grasos puede usarse un catalizador de ácido, tal como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico.

20 Como alternativa pueden obtenerse las resinas alquídicas según el procedimiento de triglicéridos, que representa un procedimiento de dos pasos. A este respecto, en un primer paso el ácido graso saturado y/o insaturado de un éster, habitualmente el ácido graso de un aceite, es decir, un triglicérido, se transesterifica generalmente en presencia de un catalizador, tal como el óxido de plomo (PbO), el hidróxido de litio (LiOH), el acetato de zinc, el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y/o el jabón de calcio.

25 Habitualmente, esto se efectúa mediante la adición de 2 equivalentes de glicerina al triglicérido usado. A continuación se añade en un segundo paso compuestos de ácido policarboxílico adicionales, en particular ácido policarboxílico y/o anhídrido de ácido policarboxílico, y dado el caso otro poliol y se lleva a cabo la policondensación. Al igual que en el procedimiento de ácidos grasos puede usarse también en esta etapa de policondensación un catalizador de ácido, tal como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico.

30 El procedimiento de ácidos grasos y el segundo paso del procedimiento de triglicéridos se desarrollan por regla general a temperaturas entre 180 - 260 °C. En el primer paso del procedimiento de triglicéridos se usan de manera tendencial temperaturas algo más altas, es decir, aproximadamente 230 - 260 °C. En ambos casos se trabaja por regla general con gas de protección, habitualmente con nitrógeno, para proteger los ácidos grasos sensibles a oxidación frente a la coloración.

35 El primer paso del procedimiento de triglicéridos se lleva a cabo por regla general sin disolventes.

40 Para el segundo paso del procedimiento de triglicéridos y el procedimiento de ácidos grasos hay dos variantes de procedimiento distintas para eliminar el agua de condensación resultante durante la esterificación desde el equilibrio de reacción, a saber el procedimiento de fusión y el procedimiento azeotrópico.

45 En el procedimiento de fusión se trabaja prescindiendo de disolventes aromáticos y solo la corriente de gas protector adyacente, por regla general la corriente de nitrógeno, garantiza que el agua de condensación sea expulsada del reactor. Esto posibilita la preparación de resina alquídica, que está libre de disolventes aromáticos tales como por ejemplo xileno. Por tanto, la resina alquídica usada de acuerdo con la invención se prepara preferentemente en cada caso mediante esterificación con la aplicación del procedimiento de fusión.

50 En el procedimiento azeotrópico, a las materias de partida de la policondensación se añade adicionalmente disolvente insoluble en agua, habitualmente del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 8 % en peso, referido al peso total de la mezcla de reacción resultante.

55 El disolvente funciona entonces como agente arrastrador. La temperatura de reacción se corresponde en el procedimiento azeotrópico con la temperatura de ebullición del disolvente en la mezcla de reacción. La temperatura de reacción se determina, por tanto, mediante el punto de ebullición del respectivo disolvente puro así como su contenido en la mezcla de reacción. Cuanto mayor es la proporción de disolvente, menor es la temperatura de procedimiento requerida.

60 El disolvente se encuentra en la respectiva temperatura de reacción en un circuito, es decir, se evapora constantemente, se condensa después en el refrigerador y vuelve a través de un denominado elemento de separación al reactor. El agua de condensación condensa, asimismo, en el elemento de separación, aunque ahí se separa del disolvente y ya no vuelve al reactor.

65 Para conseguir el índice de acidez deseado de la resina alquídica usada de acuerdo con la invención, el cual, como se mencionó, se prepara en particular en el procedimiento de fusión, la policondensación está continuada hasta que una muestra de la mezcla de reacción presenta un índice de acidez de menos de 15 g KOH/kg, en particular de

menos de 10 g KOH/kg. El índice de hidroxilo deseado de la resina alquídica resultante puede ajustarse a través de la cantidad y composición de los eductos usados así como el índice de acidez de la resina alquídica resultante. Después de que se alcancen el índice de acidez y el índice de hidroxilo deseados, la mezcla de reacción se enfría y el producto se disuelve preferentemente mediante la adición del éster no aromático, tal como por ejemplo acetato de butilo.

5

En la preparación de la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo se usa además un poliol o una mezcla de poliol, preferentemente con en promedio más de 2 a 6 grupos hidroxilo, en particular más de 2 a 4 grupos hidroxilo.

Los polioles bivalentes están seleccionados preferentemente del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1, 4-ciclohexanodimetanol y neopentilenglicol, siendo especialmente preferente neopentilenglicol. Los polioles trivalentes están seleccionados preferentemente del grupo compuesto por glicerina y trimetilolpropano. Como poliol tetravalente se usa, por ejemplo, di-trimetilolpropano o pentaeritritol, preferentemente pentaeritritol. De manera especialmente preferente se usa como poliol neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o una mezcla de los mismos.

15

Además, pueden usarse como poliol dipentaeritritol, carbohidratos o sus derivados, en particular en una mezcla con otros polioles de valencia inferior. Además, es posible sustituir una proporción limitada de como máximo 40 % en moles del poliol o de la mezcla de poliol por una resina de epóxido.

20

Como compuestos de ácido policarboxílico se usan preferentemente ácidos di- y/o tricarboxílicos, anhídridos de dichos ácidos carboxílicos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos o una mezcla de los mismos. Se usan de manera especialmente preferente ácidos dicarboxílicos, anhídridos de dichos ácidos carboxílicos, ésteres de dichos ácidos carboxílicos o una mezcla de los mismos. A este respecto se usa en particular ácido orto-ftálico, anhídrido de ácido orto-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido tetrahydro-ftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o una mezcla de los mismos. Como compuesto de ácido tricarboxílico se prefiere el anhídrido de ácido trimelítico.

25

Como alternativa o adicionalmente a compuestos de ácido di- o tricarboxílico pueden usarse, no obstante, también compuestos de ácido tetracarboxílico.

30

A los compuestos de ácido carboxílico mencionados anteriormente de diferente valencia pueden añadirse otros compuestos de ácido dicarboxílico, en particular anhídrido maleico, ácido adipico, ácido azelaico o una mezcla de los mismos.

Además, en la preparación de las resinas alquídicas se usan preferentemente uno o varios compuestos de ácido monocarboxílico insaturados, no cíclicos, alifáticos, con 5 a 22 átomos de carbono (igual que el ácido graso) en el resto de ácido. En la presente solicitud, con compuestos de ácido monocarboxílico se hace referencia a su anhídrido, sus ésteres o mezclas de los mismos. Por "resto de ácido" de un compuesto de ácido monocarboxílico se hace referencia en la presente invención (i) al ácido usado como tal, en caso de que como compuesto de ácido monocarboxílico se use un ácido monocarboxílico, o (ii) el bloque de construcción derivado de ello en caso de que como compuesto de ácido monocarboxílico se use un anhídrido o éster de un ácido monocarboxílico. Por consiguiente, se usan preferentemente uno o más ácidos grasos insaturados, sus anhídridos, sus ésteres o mezclas de los mismos.

40

En la preparación de las resinas alquídicas pueden usarse otros compuestos. En particular, pueden usarse uno o varios compuestos de ácido monocarboxílico saturado, no cíclico alifático con 5 a 22 átomos de carbono (también iguales al ácido graso) en el resto de ácido, es decir, ácidos grasos saturados o sus anhídridos o ésteres, y/o un compuesto de ácido monocarboxílico aromático o cicloalifático, en particular ácido benzoico, o mezclas de los mismos.

50

Como ácidos grasos se usan en particular aquellos que están derivados de los aceites vegetales, es decir, en particular de aceite de ricino, es decir, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de algodón, aceite de colza, aceite de coco, aceite de lino, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de diésel, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de resina, el aceite de tung o una mezcla de los mismos. De manera especialmente preferente se usan mezclas de ácido graso cuyas proporciones estén en correlación con las del aceite vegetal correspondiente. Son especialmente preferentes los ácidos grasos derivados de aceite de soja, aceite de girasol, aceite de resina y/o aceite de linaza.

55

Por consiguiente, se usan como ácido graso preferentemente ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido ricinoleico, ácido araquínico o una mezcla de los mismos.

60

Además, pueden usarse también otros ácidos grasos saturados y/o (poli) insaturados de origen animal, sintético o semisintético.

65

Como ésteres del ácido graso se usan preferentemente aceites vegetales, en particular de uno de los aceites

vegetales mencionados anteriormente o una mezcla de los mismos. Es decir, en particular aceite de ricino, es decir, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de algodón, aceite de colza, aceite de coco, aceite de lino, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de diésel, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de resina, el aceite de tung o una mezcla de los mismos, por ejemplo aceite de soja, aceite de girasol y/o aceite de linaza.

Resina de acrilato usada

Por resina de acrilato, también denominada resina acrílica, se entiende en general resinas termoplásticas o sintéticas termoendurecibles que se obtienen mediante homo- o copolimerización de ésteres del ácido (met)acrílico.

Con ésteres del ácido (met)acrílico se hace referencia en la presente solicitud tanto a ésteres del ácido metacrílico como a ésteres del ácido acrílico.

Las resinas acrílicas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan índices de ácido de 130 a 260, preferentemente de 190 a 220 g KOH/kg. En general, se requiere un mayor índice de acidez cuanto menor es la proporción de acrilato en el producto final.

Además, las resinas de acrilato presentan habitualmente índices de hidroxilo de aproximadamente 0 g KOH/kg para impedir una reacción de por sí.

El carácter ácido de las resinas de acrilato usadas se basa en el hecho de que se obtienen preferentemente mediante copolimerización de ésteres del ácido (met)acrílico con monómeros ácidos vinílicos (que también incluyen ácidos grasos insaturados) y dado el caso otros monómeros vinílicos.

Como ésteres del ácido (met)acrílico se usan, entre otros, éster de alquilo (C1- a C8) de ácido (met)acrílico, en particular éster de metilo de ácido (met)acrílico, éster de butilo de ácido (met)acrílico, como éster de n-butilo de ácido (met)acrílico y/o éster de iso-butilo de ácido (met)acrílico y/o éster de etilhexilo de ácido (met)acrílico. Como monómeros vinílicos ácidos se usan preferentemente ácido (met)acrílico y/o ácidos carboxílicos insaturados, tales como por ejemplo ácidos grasos insaturados (C5 a C22). El ácido carboxílico puede usarse también como anhídrido, que puede desarrollar su efecto de ácido en agua. De manera especialmente preferente se usa una mezcla de ácido (met)acrílico y/o ácidos grasos insaturados. Como monómeros vinílicos adicionales se usan preferentemente estireno, viniltolueno, metilestireno y/o éster de vinilo, en particular acetato de vinilo.

El ácido carboxílico insaturado está monoinsaturado o poliinsaturado, preferentemente de manera doble o triple, dado el caso con dobles enlaces conjugados. Preferentemente está seleccionado de uno o más miembros del grupo ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleostearico y ácido graso ricino. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de ácidos grasos cuyas proporciones estén correlacionadas con las del aceite de linaza, el aceite de resina o el aceite de ricino, es decir, el aceite de ricino deshidratado.

La proporción del ácido carboxílico insaturado en toda la mezcla de reacción asciende habitualmente aproximadamente a del 10 - 50 % en peso, preferentemente a del 25 - 40 % en peso.

Durante la polimerización, los monómeros o ácidos carboxílicos en el éster no aromático se introducen preferentemente como disolventes como se ha descrito anteriormente y a continuación y, a continuación, una mezcla de reacción compuesta por los monómeros restantes, el iniciador, por ejemplo, perbenzotado de *tert*-butilo, y una cantidad adicional del éster no aromático se dosifica de forma continua en un período de 3 a 10 h, en particular de 4,5 a 6 h.

La temperatura asciende a este respecto preferentemente a de 120 a 150 °C. Como éster se usa debido a la transmisión de cadena suficientemente buena y al efecto de dilución elevado preferentemente acetato de butilo. Esto posibilita la preparación de resinas de acrilato de menor viscosidad. Preferentemente se preparan con ello tanto la resina alquídica como la resina de acrilato, que se convierten según el procedimiento de acuerdo con la invención hasta dar resina alquídica modificada con acrilato, prescindiendo de disolventes aromáticos, tal como por ejemplo xileno. Como consecuencia puede prepararse también la resina alquídica modificada con acrilato resultante del procedimiento de acuerdo con la invención en forma libre de sustancias aromáticas.

Éster usado

El éster no aromático usado en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato presenta con un punto de ebullición de menos de 200 °C a presión normal como producto de esterificación a partir del alcohol R¹-OH y el ácido carboxílico R²-COOH la fórmula R¹-OOC-R², siendo R¹ preferentemente un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático o cicloalifático con 1 a 6 átomos de carbono, y en particular un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático con 3 a 5 átomos de carbono, y siendo R² preferentemente un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático o cicloalifático con 1 a 5 átomos de carbono, y en particular un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático con 2 a 4 átomos de carbono. Preferentemente, el

éster no aromático contiene en total 5 a 9 átomos de carbono, en particular 6 a 7 átomos de carbono. Por ejemplo, el éster no aromático es acetato de butilo o propionato de butilo.

Desarrollo del procedimiento

- 5 En la preparación de la resina alquídica modificada con acrilato mediante esterificación con destilación azeotrópica se proporciona en una primera etapa una mezcla de reacción que contiene la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo, la resina de acrilato y el éster no aromático, en cada caso del tipo descrito anteriormente.
- 10 La resina alquídica que contiene grupos hidroxilo y la resina de acrilato se usan, a este respecto, preferentemente en una relación de peso de 4: 1 a 1: 1, preferentemente de 3: 1 a 1,5: 1, en particular de 3:1 a 2: 1, referido a los componentes no volátiles de las resinas.
- 15 El éster no aromático con un punto de ebullición de menos de 200 °C, en particular de menos de 180 °C a presión normal se usa como disolvente y agente arrastrador, y concretamente en una cantidad del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 8 % en peso, referido a la mezcla de reacción proporcionada. La mezcla de reacción proporcionada presenta un índice de acidez de más de 55, preferentemente de más de 70 g KOH/kg.
- 20 A continuación se hace reaccionar la mezcla de reacción a una temperatura de 170 hasta menos de 220 °C obteniendo la resina alquídica modificada con acrilato con un índice de acidez reducido relativamente en al menos 5 unidades, preferentemente en al menos 10, en particular al menos 20, en comparación con la mezcla de reacción, y un índice de acidez absoluto de menos de 65 g KOH/kg, preferentemente menos de 50 g KOH/kg y en particular con preferencia más de 30 hasta menos de 45 g KOH/kg, mediante esterificación con destilación azeotrópica.
- 25 El disolvente se encuentra en la respectiva temperatura de reacción en un circuito, es decir, se evapora constantemente, se condensa después en el refrigerador y vuelve a través de un denominado elemento de separación al reactor. El agua de condensación condensa, asimismo, en el elemento de separación, aunque ahí se separa del disolvente y ya no vuelve al reactor.
- 30 En el procedimiento azeotrópico, la temperatura de reacción se corresponde con la temperatura de ebullición del disolvente azeotrópico en la mezcla de reacción resultante. El disolvente funciona entonces como "agente arrastrador". La temperatura de reacción se determina, por tanto, mediante el punto de ebullición del disolvente puro así como su contenido en la mezcla de reacción. Cuanto mayor es la proporción de disolvente, menor es la temperatura de reacción requerida.
- 35 Cuando la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo usada y la resina de acrilato usada contienen menos del éster no aromático de lo deseado en el procedimiento azeotrópico para la preparación de la resina alquídica modificada con acrilato, se añaden a las resinas usadas para la destilación azeotrópica más ésteres no aromáticos.
- 40 Cuando la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo usada y la resina de acrilato usada, en cambio, contienen juntas más del éster no aromático que lo deseado en el procedimiento azeotrópico para la preparación de la resina alquídica modificada con acrilato, se elimina el éster contenido en las resinas usadas hasta que se consigue la proporción de éster deseada, preferentemente mediante destilación. Por ejemplo, las resinas usadas pueden calentarse individualmente o juntas hasta la temperatura de reacción deseada en el procedimiento azeotrópico, tal como por ejemplo 200 °C, destilándose éster no aromático y eliminándose del sistema, por ejemplo a través de un separador de agua, hasta que el flujo se ajusta a la temperatura de reacción deseada.
- 45 Si se usa tan poco éster no aromático que la temperatura de reacción es de 220 °C o más, pueden tener lugar reacciones de transesterificación indeseadas. Si se usa demasiado éster no aromático, es decir, más del 15 % en peso referido a la mezcla de reacción proporcionada, la temperatura es demasiado baja para alcanzar la conversión deseada. Preferentemente, la conversión se efectúa a de 170 a 210 °C, en particular a de 170 °C a 200 °C. Si se usa por ejemplo aproximadamente el 6 % en peso de acetato de butilo como éster no aromático, se da como resultado una temperatura de reacción de aproximadamente 200 °C.
- 50 Habitualmente se lleva a cabo el procedimiento azeotrópico bajo gas de protección, por regla general con nitrógeno, para proteger los componentes de ácidos grasos sensibles a la oxidación frente a la decoloración.
- 55 Para evitar transesterificaciones se hace reaccionar la mezcla de reacción obteniendo la resina alquídica modificada con acrilato con un índice de acidez reducido relativamente en al menos 5 unidades, preferentemente en al menos 10, en particular al menos 20, en comparación con la mezcla de reacción, y un índice de acidez absoluto de menos de 65 g KOH/kg, preferentemente menos de 50 g KOH/kg y en particular con preferencia más de 30 hasta menos de 45 g KOH/kg, mediante esterificación con destilación azeotrópica del éster no aromático. Preferentemente, la esterificación se detiene mediante el enfriamiento de la mezcla de reacción con la obtención de la resina alquídica modificada con acrilato, en particular mediante el enfriamiento hasta una temperatura de menos de 140 °C, por ejemplo menos de 120 °C. Según una forma de realización adicional, la mezcla de reacción se enfría preferentemente hasta una temperatura, que se sitúa al menos 30 °C por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente azeotrópico en la mezcla de reacción, preferentemente al menos 50 °C.
- 60
- 65

La resina alquídica modificada con acrilato resultante presenta preferentemente fría transparencia. La fría claridad significa que la mezcla de reacción es transparente a temperatura ambiente (25 °C).

5 Preferentemente, el éster no aromático se elimina a continuación parcialmente, en particular mediante destilación, tal como por ejemplo destilación al vacío. Habitualmente, el éster no aromático se elimina en un contenido del 0,1 al 3 % en peso, en particular del 0,2 al 1,0 % en peso, de ésteres no aromáticos en la resina alquídica modificada con acrilato, referido a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato. Este resto en ésteres no aromáticos funciona en el caso de una dilución de la resina con agua hasta un cierto grado como agente solubilizante y/o plastificante. Esto simplifica la solución y/o dispersión de la resina alquídica modificada con acrilato en agua y puede favorecer en la aplicación la formación de la película de barniz.

Preferentemente, la destilación se efectúa a de 120 a 140 °C. En este intervalo de temperatura, la destilación puede llevarse a cabo de manera más rápida que en temperaturas aún más bajas.

15 La resina alquídica modificada con acrilato puede neutralizarse con base para hacerse soluble y/o dispersable en agua, preferentemente mediante conversión de la resina alquídica con (1+/-0,2) de equivalente de base.

20 A este respecto, como base se usa preferentemente (a) sal de hidróxido, en particular hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o (b) amina, en particular 2-(dimetilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-propanol-2, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dietilamino)-propanol-2 o 3-(dietilamino)-propanol-1, o (c) amoníaco.

25 La base se usa preferentemente en forma pura o en forma de una solución acuosa o alcohólica. La adición de la base puede llevarse a cabo a cualquier temperatura que permita una agitación de la resina alquídica modificada con acrilato. Preferentemente esta se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 60 a 120 °C. En casos individuales, la elección de la temperatura depende del tipo de agente neutralizante usado.

30 Se cumple evitar las fugas excesivas debidas a una temperatura demasiado alta. En caso de que la base se añada en forma de solución acuosa, esto se efectúa preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 90 °C, preferentemente de 60 a 80 °C, en particular de 65 a 75 °C.

35 A la resina alquídica puede añadirse tras la adición de la base o simultáneamente con la base, es decir, en forma de solución acuosa de la base, agua, preferentemente con el ajuste de una proporción no volátil de la solución acuosa y/o dispersión resultante del 30 al 70 % en peso, en particular del 40 al 50 % en peso. La solución y/o dispersión resultante presenta como tal un valor de pH a 20 °C de preferentemente 6 a 10, preferentemente 7 a 9 y en particular 7,5 a 8,7.

La solución acuosa y/o dispersión de la resina alquídica modificada con acrilato a continuación puede aún filtrarse y/o purificarse.

40 Además, a la resina alquídica modificada con acrilato pueden añadirse uno o varios agentes solubilizantes, tales como por ejemplo mono o bis (C1- a C4-alcoxi)-C1 a C6- alcoholes. El agente solubilizante está seleccionado preferentemente del grupo compuesto por butoxipropanol, es decir, éter de n-butilo de propilenglicol, butoxietanol, etoxietoxietanol, butoxietoxietanol, propoxietoxietanol, etoxietanol, metoxipropanol, dimetilsulfona, sulfóxido de dimetilo y n-butanol y sus isómeros, y es en particular butoxipropanol.

45 Preferentemente se añade en una cantidad del 0,1 al 20, en particular del 1 al 10 % en peso, de agentes solubilizantes, referida a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato.

50 El agente solubilizante puede añadirse a la resina alquídica modificada con acrilato opcionalmente antes, después, como mezcla con o simultáneamente con la base. Preferentemente, se añade a la resina antes de la base. La adición del agente solubilizante puede llevarse a cabo a cualquier temperatura que permite una agitación de la resina alquídica modificada con acrilato. Preferentemente esta se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 60 a 120 °C. A este respecto, la temperatura de ebullición del agente solubilizante debería quedar por debajo.

55 A continuación se explica la invención mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1a: Preparación de la resina alquídica 1a) que contiene grupos hidroxilo como producto precursor para la resina alquídica modificada con acrilato 1c):

60 La resina alquídica se preparó en el procedimiento de fusión. Para ello, se dotó un matraz de reacción de 2 litros de un agitador, un suministro de nitrógeno, una columna de vidrio llena de anillos Raschig y una regulación de temperatura, sirviendo un hongo calentador como fuente de calor.

Los materiales de partida usados fueron:

65

ES 2 717 750 T3

1	ácido graso de aceite de soja	642,0 g
2	ácido benzoico	104,0 g
3	trimetilolpropano	382,0 g
4	pentaeritritol	104,0 g
5	anhídrido de ácido tetrahidro-ftálico	486,8 g
	(continuación)	
6	trifenilfosfito	1,0 g
7	acetato de butilo	400 g

Los materiales de partida 1-6 se mezclaron y calentaron mediante agitación. A 170 °C se mantuvo durante una hora, después se siguió calentando hasta 200 °C y se mantuvo de nuevo una hora.

- 5 Después se calentó hasta 230 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvo un índice de acidez en el intervalo de 0 a como máximo 10 g KOH/kg. A un índice de acidez de 5 g KOH/kg se enfrió la resina alquídica resultante y a aproximadamente 100 °C se disolvió con aproximadamente el 90 % en peso de material de partida 7. Después de un nuevo enfriamiento a temperatura ambiente, la resina alquídica se ajustó a una proporción no volátil del 80 % en peso con el resto del material de partida 7. A continuación se filtró el producto y se llenó en una lata de hojalata para su almacenamiento temporal. El índice de acidez de la resina alquídica (medido según la norma DIN EN ISO 2114) era de 5 g KOH/kg, el índice hidroxilo (según la norma DIN 53240) de 80 g KOH/kg.

Ejemplo 1b: Preparación de la resina de acrilato 1b) como producto precursor para la resina alquídica 1c) modificada con acrilato:

- 15 La resina de acrilato se preparó según el principio de la polimerización radical en solución. La configuración de ensayo usada corresponde a la del ejemplo 1a, habiéndose usado en lugar de la columna de vidrio un refrigerador de reflujo. Además, se equipó el matraz de reacción con un embudo de goteo.

- 20 Los materiales de partida usados fueron:

1	mezcla de ácidos grasos	477,7 g
2	acetato de butilo	160 g
3	perbenzoato de t-butilo	69,0 g
4	metacrilato de n-butilo	53,7 g
5	metacrilato de iso-butilo	375,8 g
6	ácido metacrílico	241,2 g
7	acetato de butilo	400 g
8	dodecilmercaptano	1,5 g
9	acetato de butilo	360 g
10	perbenzoato de t-butilo	5,0 g
11	acetato de butilo	300 g

- 25 La mezcla de ácido graso 1, compuesta hasta el 55 % en peso de ácido graso de aceite de linaza, hasta el 35 % en peso de ácido graso de aceite de resina y hasta el 10 % en peso de ácido graso de ricina, se dispuso en el matraz junto con material de partida 2 en el matraz y se calentó con agitación hasta 130 °C. Por tanto, se añadió la mezcla, compuesta por las materias de partida 3 a 8, desde el embudo de goteo por un periodo de tiempo de 5 horas.

- 30 Tras la finalización de la afluencia se siguió agitando aún aproximadamente durante 30 minutos a 130 °C. Después se calentó hasta 140 °C, se añadieron los materiales de partida 9 y 10 y se mantuvieron aproximadamente durante otras 4 horas a 140 °C. Después se enfrió la resina de acrilato resultante y se añadió aproximadamente el 90 % en peso de material de partida 11. El ajuste a una proporción no volátil del 60 % en peso se efectuó con el resto en material de partida 11. A continuación se filtró la resina y se llenó en una lata de hojalata para su almacenamiento temporal. Se determinó que el índice de acidez de la resina de acrilato era 210 g KOH/kg.

- 35 Ejemplo 1c: Preparación de la resina alquídica 1c) modificada con acrilato a partir de la resina alquídica 1 a) y la resina de acrilato 1 b):

- 40 El diseño de esta etapa es el mismo que en el ejemplo 1b, pero había un separador de agua según Dean-Stark entre el matraz y el refrigerador de reflujo. Los materiales de partida usados fueron:

1	producto precursor de resina alquídica 1a (80 % en peso en acetato de butilo)	700,0 g
---	---	---------

ES 2 717 750 T3

	2 producto precursor de resina de acrilato 1 b (60 % en peso en acetato de butilo)	400,0 g
	3 éter de propilenglicol-n-butilo	65,0 g
	4 amoníaco 25 % en peso en agua	40,0 g
	5 agua	830,0 g
	6 amoníaco 25 % en peso en agua	2,0 g
	(continuación)	
	7 agua	20,0 g

Los materiales de partida 1 y 2 se calentaron junto con agitación hasta 200 °C, destilándose parte del acetato de butilo y eliminándose del sistema a través del separador de agua, de modo que finalmente se ajustó el reflujo a 200 °C. El objetivo era mantener la mezcla de reacción a esta temperatura hasta que el índice de acidez de la mezcla (referido a la proporción no volátil) descendiera a 40 - 45 g KOH/kg. Cuando se alcanzó un valor de acidez de 44 g KOH/kg, la mezcla se enfrió hasta 140 °C. A continuación se aplicó el vacío y el acetato de butilo se destiló en gran parte, de modo que la resina alquídica modificada con acrilato resultante presentaba en esta fase una proporción no volátil de aproximadamente el 99 % en peso. Después se siguió enfriando hasta 110 °C y se añadió el material de partida 3.

A 70 °C se neutralizó entonces con material de partida 4. A continuación se añadió material de partida 5 dentro de un periodo de tiempo de aproximadamente 15 minutos, de modo que la temperatura interna del matraz no cayera por debajo de 55 °C. Para la homogeneización, la mezcla se agitó durante 60 minutos a unos 60 °C, luego se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó con los materiales de partida 6 y 7 a un contenido no volátil del 45 % en peso y a un pH de 8,1.

A este respecto se llevó a cabo la medición del valor de pH de acuerdo con la norma DIN ISO 976, después de una dilución de la resina con agua hasta una proporción no volátil del 10 % en peso. La resina filtrada se llenó en un contenedor de polietileno sellado para su posterior almacenamiento y procesamiento en barnices.

Ejemplo 2a: Preparación de la resina alquídica 2a) que contiene grupos hidroxilo como producto precursor para la resina alquídica 2c) modificada con acrilato:

La resina alquídica que contiene grupos hidroxilo 2a) se preparó de acuerdo con el procedimiento como se describe en el ejemplo 1a, se usaron únicamente otros materiales de partida. Estos fueron:

	1 ácido graso de aceite de algodón	523,3 g
	2 ácido benzoico	116,3 g
	3 trimetilolpropano	538,3 g
	4 anhídrido de ácido ftálico	407,0 g
	5 anhídrido de ácido tetrahydro-ftálico	127,9 g
	6 trifenilfosfito	1,0 g
	7 acetato de butilo	400 g

El índice de acidez de la resina alquídica ajustada a una proporción no volátil del 80,0 % en peso era de 6 g KOH/kg, el índice hidroxilo de 80 g KOH/kg.

Ejemplo 2b: Preparación de la resina de acrilato 2b) como producto precursor para la resina alquídica modificada con acrilato 2c):

La resina de acrilato 2b) se preparó de acuerdo con el procedimiento como se describe en el ejemplo 1 b, se usaron únicamente otros materiales de partida. Estos fueron:

	1 mezcla de ácidos grasos	376,6 g
	2 acetato de butilo	58,2 g
	3 perbenzoato de t-butilo	55,2 g
	4 metacrilato de n-butilo	98,0 g
	5 metacrilato de iso-butilo	251,2 g
	6 ácido metacrílico	193,0 g
	7 acetato de butilo	17,6 g
	8 dodecilmercaptano	1,5 g
	9 acetato de butilo	80 g

ES 2 717 750 T3

10	perbenzoato de t-butilo	6,0 g
11	acetato de butilo	500 g

La mezcla de ácidos grasos 1 en este ejemplo se compuso de ácido graso de aceite de cártamo (85 % en peso) y ácido graso de ricino (15 % en peso). El índice de acidez de la resina de acrilato ajustada a una proporción no volátil del 60,0 % en peso era de 209 g KOH/kg.

5

Ejemplo 2c: Preparación de la resina alquídica 2c) modificada con acrilato a partir de la resina alquídica 2a) y la resina de acrilato 2b):

10 La elaboración de la resina alquídica 2c modificada con acrilato a partir de la resina alquídica 2a) y la resina de acrilato 2b) se efectuó de manera análoga al procedimiento para la preparación de la resina alquídica 1c) modificada con acrilato como se describe en el ejemplo 1c. Los materiales de partida usados fueron:

1	producto precursor de resina alquídica 2a (80 % en acetato de butilo)	715,0 g
2	producto precursor de resina de acrilato 2b (60 % en acetato de butilo))	380,0 g
3	éter de propilenglicol-n-butilo	65,0 g
4	amoníaco 25 %	40,0 g
5	agua	830,0 g
6	amoníaco 25 %	2,0 g
7	agua	20,0 g

La reacción se interrumpió con la consecución de un índice de acidez de 41 g KOH/kg habiéndose enfriado.

15

El producto final presentó una proporción no volátil del 45,0 % en peso. Se determinó que el valor de pH de acuerdo con DIN ISO 976 de una dilución acuosa (con el 10 % en peso de proporción no volátil) era 8,3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de resina alquídica modificada con acrilato, que comprende las siguientes etapas:

5 proporcionar una mezcla de reacción con un índice de acidez de más de 55, preferentemente de más de 70 g KOH/kg, que contiene

10 a) resina alquídica que contiene grupos hidroxilo con un índice de acidez de menos de 15 g KOH/kg y un índice hidroxilo de 30 a 200 g KOH/kg, preferentemente de 50 a 160 g KOH/kg,

b) resina de acrilato, que presenta un índice de acidez de 130 a 260, preferentemente de 190 a 220 g KOH/kg, y

15 c) del 2 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 8 % en peso, de un éster no aromático con un punto de ebullición de menos de 200 °C, preferentemente de menos de 180 °C, a presión estándar como disolvente y agente arrastrador, preferentemente acetato de butilo o propionato de butilo,

conversión de la mezcla de reacción a una temperatura de 170 hasta menos de 220 °C con la obtención de la resina alquídica modificada con acrilato con

20 • un índice de acidez reducido relativamente en al menos 5 unidades, preferentemente en al menos 10, en particular al menos 20, en comparación con la mezcla de reacción y

• un índice de acidez absoluto de menos de 65 g KOH/kg, preferentemente menos de 50 g KOH/kg y en particular con preferencia más de 30 hasta menos de 45 g KOH/kg, mediante esterificación con destilación azeotrópica del éster,

25 refiriéndose el índice de acidez o el índice hidroxilo indicados, en cada caso, a los componentes no volátiles de la resina o de las resinas.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo puede obtenerse según el procedimiento de ácidos grasos o el procedimiento de triglicéridos y esterificación con la aplicación del procedimiento de fusión.

35 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo puede obtenerse mediante conversión de al menos

(a) uno o varios polioles con en promedio más de 2 a 6 grupos hidroxilo, preferentemente neopentilglicol, glicerina, pentaeritritol y/o trimetilolpropano,

(b) uno o varios compuestos de ácido di- o tricarboxílico, en particular ácido orto-ftálico, anhídrido de ácido orto-ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico o ácido isoftálico, y

40 (c) uno o varios compuestos de ácido monocarboxílico insaturados, no cíclicos, alifáticos con 5 a 22 átomos de carbono en el resto de ácido, y dado el caso adicionalmente o como alternativa a (c) con (d) uno o varios compuestos de ácido monocarboxílico saturados, no cíclicos, alifáticos con 5 a 22 átomos de carbono en el resto de ácido y/o un compuesto de ácido monocarboxílico aromático o cicloalifático, en particular ácido benzoico, o sus mezclas.

45 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el compuesto de ácido monocarboxílico insaturado y/o el compuesto de ácido monocarboxílico saturado está seleccionado de uno o varios miembros del grupo que comprende: ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido ricinoleico, ácido araquídico; aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de algodón, aceite de colza, aceite de coco, aceite de lino, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de resina y aceite de tung.

55 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina de acrilato puede prepararse mediante copolimerización de éster de alquilo del ácido (met)acrílico(C1-a C8-), en particular éster de metilo del ácido (met)acrílico, éster de butilo del ácido (met)acrílico y/o éster de etilhexilo del ácido (met)acrílico, con al menos un monómero vinílico ácido, en particular con ácido (met)acrílico y dado el caso adicionalmente con ácidos carboxílicos insaturados, y dado el caso con estireno, viniltolueno, metilestireno y/o éster de vinilo, en particular acetato de vinilo.

60 6. Procedimiento según la reivindicación 5, estando el ácido carboxílico insaturado monoinsaturado o poliinsaturado, preferentemente dos veces o tres veces, dado el caso con enlaces dobles conjugados, y estando seleccionado el ácido carboxílico insaturado preferentemente de uno o varios miembros del grupo de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico y ácido graso ricino.

65 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el éster presenta la fórmula

- 5 R¹-OOC-R², siendo R¹ un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático o cicloalifático con 1 a 6 átomos de carbono, y preferentemente un resto alquilo ramificado o no ramificado alifático con 3 a 5 átomos de carbono, y siendo R² un resto alquilo ramificado o no ramificado, alifático o cicloalifático con 1 a 5 átomos de carbono, y preferentemente un resto alquilo ramificado o no ramificado alifático con 2 a 4 átomos de carbono, y siendo el éster en particular acetato de butilo o propionato de butilo.
- 10 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina alquídica que contiene grupos hidroxilo y la resina de acrilato se hacen reaccionar en la mezcla de reacción en una relación de peso de 4: 1 a 1: 1, preferentemente de 3: 1 a 1,5 : 1, en particular de 3:1 a 2: 1, referida a los componentes no volátiles de las resinas.
- 15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la esterificación se detiene mediante enfriamiento de la mezcla de reacción con la obtención de la resina alquídica modificada con acrilato, preferentemente mediante enfriamiento hasta una temperatura de menos de 140 °C, en particular de menos de 120 °C.
- 20 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento comprende la eliminación parcial del éster, preferentemente mediante destilación, hasta un contenido del 0,1 al 3 % en peso de éster en la resina alquídica modificada con acrilato, referido a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato.
- 25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el procedimiento la etapa de la neutralización de la resina alquídica modificada con acrilato con una base, preferentemente mediante conversión de la resina alquídica con (1+/-0,2) de equivalente de base.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** como base se usa
 (a) sal de hidróxido, preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o
 (b) amina, preferentemente 2-(dimetilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-propanol-2, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dietilamino)-propanol-2 o 3-(dietilamino)-propanol-1, o
 (c) amoníaco.
- 35 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** el procedimiento comprende además la adición de agua a la resina alquídica modificada con acrilato, preferentemente con el ajuste de una proporción no volátil de la solución y/o la dispersión acuosas resultantes del 30 al 70 % en peso, en particular del 40 al 50 % en peso.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la solución y/o la dispersión después de la dilución con agua hasta un contenido sólido del 10 % en peso presentan un valor de pH a 20 °C de 6 a 10, preferentemente de 7 a 9, en particular de 7,5 a 8,7.
- 45 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina alquídica modificada con acrilato comprende además uno o varios agentes solubilizantes, seleccionados del grupo compuesto por butoxipropanol, butoxietanol, etoxietoxietanol, butoxietoxietanol, propoxietoxietanol, etoxietanol, dimetilsulfona metoxipropanol, sulfóxido de dimetilo y n-butanol y sus isómeros, y en particular es butoxipropanol, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 20, en particular del 1 al 10 % en peso, de agentes solubilizantes referido a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato y el agente solubilizante se añade preferentemente antes de la etapa de la neutralización.
- 50 16. Resina alquídica modificada con acrilato, que puede prepararse de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, conteniendo la resina alquídica modificada con acrilato el éster no aromático con un punto de ebullición de menos de 200 °C a presión normal con un contenido del 0,1 al 3 % en peso, referido a los componentes no volátiles de la resina alquídica modificada con acrilato.
- 55 17. Uso de la resina alquídica modificada con acrilato de acuerdo con la reivindicación 16 como aglutinante en barnices diluibles en agua o como aglutinante en tintas de impresión y de escritura.