

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 294**

51 Int. Cl.:

C09D 167/08 (2006.01)

C09D 7/00 (2008.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08K 5/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2016 E 16306048 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3281993**

54 Título: **Combinación de diluyentes reactivos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

73 Titular/es:

**OLEON N.V. (100.0%)
Assenedestraat 2
9940 Ertvelde, BE**

72 Inventor/es:

**DE RIDDER, DENNIS;
PACKET, DIRK;
KERBRAT, MARION y
ZITOUNI, KARIMA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 734 294 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

Combinación de diluyentes reactivos

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de recubrimiento y más específicamente a los diluyentes reactivos utilizados en el mismo. En particular, la presente invención se refiere a una combinación de diluyentes reactivos que pueden usarse con una resina alquídica para preparar composiciones de recubrimiento, tales como pinturas, barnices y lacas.

10 Las composiciones de recubrimiento a base de resina alquídica son bien conocidas por su facilidad de aplicabilidad en una amplia diversidad de sustratos, sus buenas propiedades de adhesión y sus propiedades estéticas. En consecuencia, las composiciones a base de resinas alquídicas representan una parte importante de la industria del recubrimiento.

El documento WO 2007/0744333 A2 desvela un diluyente reactivo que comprende el producto de reacción de polioliol, un ácido graso poliinsaturado y un ácido dicarboxílico.

15 Las composiciones a base de resinas alquídicas comprenden por lo general una gran cantidad de disolventes. Estos disolventes son necesarios para extender la composición sobre el sustrato. Además, la composición a base de resina alquídica forma una película polimérica sólida o parcialmente sólida cuando se seca. Este secado es un proceso de dos etapas: en primer lugar el disolvente se evapora y después las moléculas de resina se unen entre sí, esta reacción se inicia por contacto con el oxígeno del aire. Este proceso de secado implica, por tanto, el uso de disolventes de VOC ("compuestos orgánicos volátiles", por sus siglas en inglés). Los disolventes de VOC típicos son hidrocarburos alifáticos (tales como disolvente derivado del petróleo), acetato de etilo, glicol éteres o acetona.

20 El uso de disolventes de VOC es perjudicial para la salud de las personas y para el medio ambiente. Muchos estados han definido legalmente los términos VOC y han tratado de prevenir y reducir el efecto de su emisión en el medio ambiente, tal como el aire o el agua. En Europa (y para los fines de la presente invención), VOC se define como cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C medido a una presión convencional de 101,3 kPa. De manera más específica, la Directiva Europea 2004/42/CE limita adicionalmente la emisión de VOC debido al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices. Existen legislaciones similares en otras regiones.

Adicionalmente, el uso de disolventes como disolvente derivado del petróleo implica el uso de muchas etiquetas de peligro, que podrían asustar a los clientes potenciales.

30 Por consiguiente, existe un fuerte incentivo para reducir la emisión de VOC de composiciones a base de resina alquídica.

El problema del uso de disolventes de VOC tiene muchas soluciones posibles.

Una de ellas es omitir el disolvente de VOC, pero poner la resina en emulsión en agua. Esta solución hace uso de emulsionantes y espesantes reológicos. Estos dos aditivos reducen significativamente las propiedades peliculares de la pintura alquídica.

35 Otra posibilidad es aumentar la longitud del aceite de la resina, que da como resultado una composición que tiene más moléculas de resina más pequeñas con una mayor concentración de ácidos grasos reactivos. Esto también reduce las propiedades peliculares y complica el proceso de secado. La propia resina será menos viscosa, por lo que se necesita menos disolvente para obtener la viscosidad deseada.

40 Una tercera opción es el uso de diluyentes reactivos para reemplazar los disolventes de VOC, puesto que actúan de manera similar durante la formulación de composiciones a base de resina alquídica. Un beneficio de los diluyentes reactivos es que pueden reaccionar con la resina durante el secado de la composición, de manera que se incorporan en la película polimerizada formada. Por tanto, los diluyentes reactivos no son VOC y tienen una buena compatibilidad con las resinas. Los diluyentes reactivos también se caracterizan por su viscosidad baja, que permite reducir la viscosidad de las composiciones de recubrimiento.

45 Sin embargo, un diluyente reactivo tiende a reducir las propiedades de la composición de recubrimiento a medida que introduce moléculas pequeñas en la película polimerizada que cambian la estructura de la resina curada.

Por tanto, todavía existe la necesidad de diluyentes reactivos que no reduzcan las propiedades de las composiciones de recubrimiento.

50 Los inventores han descubierto que una combinación específica de diluyentes reactivos, cuando se usa en una composición de recubrimiento, no reduce significativamente sus propiedades.

La presente invención se refiere por tanto a una combinación de diluyentes reactivos que comprende:

- un primer diluyente reactivo que es un poliéster obtenible por reacción de un polioliol con un ácido graso o un éster

metílico de ácido graso y opcionalmente un hidroxíácido,

y

- un segundo diluyente reactivo, que es un éster de ácido dibásico insaturado,

5 en la que la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 70:30 y 99:1.

Cabe señalar que a lo largo de la presente solicitud, los intervalos tienen por objeto incluir los límites.

En una primera realización, el primer diluyente reactivo es un poliéster obtenible por reacción de un poliol con un ácido graso o un éster metílico de ácido graso (FAME, por sus siglas en inglés).

10 El poliol se selecciona de forma ventajosa entre el grupo que consiste en hidratos de carbono (glucosa, sacarosa, galactosa, fructosa, xilosa, lactosa, maltosa, trehalosa), alcoholes de azúcar (glicerol, poliglicerol, sorbitol, manitol, xilitol, eritritol), glicerol polimerizado, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetilolpropano polimerizado, adonitol, arabitol, galactitol, isomalt, lactitol y maltitol, y mezclas de los mismos.

El ácido graso o el ácido graso del FAME es de forma ventajosa un ácido graso insaturado y preferentemente un ácido graso poliinsaturado.

15 Más preferentemente, el ácido graso o el ácido graso del éster metílico de ácido graso es una mezcla de ácidos grasos, que comprende al menos un ácido graso insaturado o poliinsaturado.

La mezcla de ácidos grasos comprende no más del 20 % de ácidos grasos saturados, preferentemente no más del 10 % y, si es posible, no más del 4 %.

Todos los porcentajes en la presente solicitud son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

20 De forma ventajosa, la mezcla de ácidos grasos comprende al menos el 18 % de ácido linoleico, preferentemente al menos el 25 %, más preferentemente al menos el 25 % de ácido linoleico y aún más preferentemente al menos el 50 %.

Además, la mezcla de ácidos grasos puede comprender hasta el 20 % de ácidos grasos reactivos.

25 Por "ácido graso reactivo", se entiende uno o más ácidos grasos conjugados y/o un ácido graso linolénico. Estos ácidos grasos reactivos permiten mejorar el tiempo de secado.

Preferentemente, la mezcla de ácidos grasos puede comprender del 0 al 5 % de uno o más ácidos grasos conjugados y/o del 0 al 15 % de ácido graso linolénico.

Debe evitarse una mayor concentración de estos ácidos grasos reactivos, ya que da lugar a la formación de dímeros y proporciona una menor dureza de la película en la aplicación final como recubrimiento.

30 Más preferentemente, el uno o más ácidos grasos o el uno o más ácidos grasos del FAME se seleccionan entre el grupo que consiste en ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de tall oil, ácidos grasos de aceite de girasol, ácidos grasos de aceite de cártamo, ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos conjugados de aceites de girasol, ácidos grasos de aceite de caléndula, ácidos grasos de aceite de veronia, ácidos grasos de aceite de colza, ácidos grasos de aceite de cacahuete, ácidos grasos de aceite de tung, ácidos grasos de aceite de sardina, ácidos grasos de aceite de arenque, ácidos grasos de aceite de sésamo, ácidos grasos de aceite de sebo, ácidos grasos de aceite de semilla de algodón y mezclas de los mismos.

35 Más preferentemente, el uno o más ácidos grasos o los uno o más ácidos grasos del FAME son ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de aceite de girasol y/o ácidos grasos de tall oil.

40 El FAME se obtiene en particular por transesterificación de uno o más triglicéridos de uno o más aceites vegetales, como los descritos anteriormente, con un alcohol, preferentemente metanol.

De forma ventajosa, la reacción se realiza en condiciones atmosféricas inertes, como en una corriente de nitrógeno.

Más en particular, la reacción del poliol con el ácido graso es una esterificación.

Preferentemente, la esterificación se realiza a una temperatura de reacción de 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 240 °C y más preferentemente de 180 a 230 °C, mientras se retira el agua del medio de reacción.

45 Más en particular, la reacción del poliol con el FAME es una transesterificación.

La transesterificación se realiza a temperaturas de 65 a 250 °C, preferentemente de 80 a 180 °C, preferentemente de 100 a 165 °C.

Preferentemente, la transesterificación se realiza mientras se retira el metanol del medio de reacción.

De acuerdo con la primera realización, el primer diluyente reactivo es preferentemente un poliéster obtenible por reacción de un hidrato de carbono o un alcohol de azúcar con un ácido graso o un FAME.

En un primer aspecto de la primera realización, el polioliol es un alcohol de azúcar.

5 En este caso, el alcohol de azúcar se selecciona preferentemente entre sorbitol, poliglicerol, manitol, xilitol y mezclas de los mismos. El poliéster obtenido de este modo es, por ejemplo, un éster de sorbitol de uno o más ácidos grasos.

En un segundo aspecto de la primera realización, el polioliol es un hidrato de carbono.

En este caso, el hidrato de carbono se selecciona preferentemente entre glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, sacarosa, lactosa, maltosa, trehalosa y mezclas de las mismas.

El poliéster obtenido de este modo es, por ejemplo, un éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos.

10 Preferentemente, el poliéster es un éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos, que habitualmente se denomina éster de sacarosa.

De acuerdo con la primera realización, el poliéster en la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención se selecciona más preferentemente entre sojato de sorbitol, sojato de poliglicerol o éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos.

15 En una segunda realización, el primer diluyente reactivo es un poliéster obtenible por reacción de un polioliol con un ácido graso y un hidroxácido.

Preferentemente, el polioliol y el ácido graso presentan respectivamente las mismas características preferidas que se han descrito anteriormente.

El hidroxácido puede ser un polihidroxácido y es de forma ventajosa un (poli)hidroxácido corto.

20 Por "(poli)hidroxácido corto", se entiende un ácido carboxílico de fórmula R-COOH, en la que R es un alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono o un fenilo, estando dicho alquilo o fenilo sustituido con al menos un hidroxilo.

Preferentemente, el (poli)hidroxácido corto se selecciona entre el grupo que consiste en ácido glicólico, ácido glucónico, ácidos hidroxil benzoicos, ácido láctico, ácido hidroxil butírico, ácido glicérico, ácido hidroxivalérico y mezclas de los mismos.

25 Más preferentemente, el (poli)hidroxácido corto se selecciona entre el grupo que consiste en ácido glicólico, ácido láctico y mezclas de los mismos.

Preferentemente, la relación molar hidroxácido/polioliol es superior a 1, más preferentemente, está comprendida entre 1 y 10, aún más preferentemente, entre 3 y 8. Esto garantiza el hecho de que todas las funciones hidroxilo del polioliol han reaccionado con un hidroxácido.

30 En particular, el poliéster puede obtenerse haciendo reaccionar un polioliol con un ácido graso y un hidroxácido, en condiciones que permiten una esterificación.

Más en particular, el poliéster puede obtenerse:

35 - haciendo reaccionar un polioliol, un ácido graso y un hidroxácido a temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 240 °C, más preferentemente de 180 a 230 °C, mientras se retira el agua del medio de reacción para facilitar el movimiento del equilibrio de reacción hacia una mayor conversión del éster.

Por lo general, el tiempo de reacción para la reacción de esterificación es de 3 a 10 horas.

40 De forma ventajosa, el proceso para preparar el poliéster comprende una primera etapa de calentamiento del medio de reacción a una temperatura de 100 a 140 °C, más preferentemente de 110 a 130 °C, con el fin de retirar la mayor parte del agua contenida en los reactivos del medio de reacción. Esto también puede realizarse al vacío para ayudar a retirar el agua, tal como un vacío de 200 mbar (200 hPa).

Por medio de reacción, se entiende un medio que contiene al menos el polioliol y el hidroxácido.

45 La temperatura del medio de reacción se eleva por tanto lentamente a la temperatura de reacción tal como la temperatura mencionada anteriormente para la esterificación. Esta elevación de la temperatura se realiza en al menos 1 h30, preferentemente al menos 3 h. Esta elevación de la temperatura puede realizarse antes y/o después de la adición del ácido graso. Más en particular, esta elevación se realiza al menos después de la adición del ácido graso y opcionalmente antes de la adición del ácido graso.

Una vez que se alcanza la temperatura de reacción, se mantiene durante al menos 1 h30, preferentemente, al menos 3 h.

- haciendo reaccionar el poliol, el ácido graso y el hidroxiaácido a temperaturas de 20 a 230 °C, preferentemente de 40 a 200 °C, más preferentemente de 100 a 180 °C, en un disolvente adecuado y/o en presencia de un catalizador metálico. La retirada del agua del medio de reacción puede realizarse de forma ventajosa por destilación azeotrópica.

5 Son ejemplos de disolventes adecuados benceno, tolueno, xileno, cloroformo, diclorometano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, alcano lineal o ramificado que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, alqueno lineal o ramificado que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, alquino lineal o ramificado que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, aminas terciarias, amidas o dimetilsulfóxido.

10 De forma ventajosa, el catalizador metálico se selecciona entre el grupo que consiste en oxalato estannoso, di(2-etilhexanoato) estannoso, di(2-neodecanoato) estannoso, dicloruro estannoso, cloruro de dihidróxido de monobutilestaño, tri(2-etilhexanoato) de monobutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de monobutilestaño, hidróxido de monobutilestaño, ácido butilestannico, oxalato de cinc, acetato de cinc, di(2-etilhexanoato) de cinc, óxido de cinc, neo-decanoato de cinc, titanato de tetrabutilo y dióxido de titanio.

15 Por lo general, en estas condiciones, el tiempo de reacción para una esterificación es de 3 a 8 h.

En un aspecto preferido de la segunda realización, el proceso para preparar el poliéster se realiza en varias etapas y comprende al menos:

- i) una etapa de reacción de un poliol con un hidroxiaácido para producir un poliéster hidroxilado, y
- ii) una etapa de reacción del poliéster hidroxilado resultante con un ácido graso.

20 Preferentemente, en cualquiera de los procesos de acuerdo con la invención, la relación molar hidroxiaácido/poliole es igual o superior a 1, más preferentemente, está comprendida entre 1 y 10, aún más preferentemente, entre 3 y 8.

25 La etapa i) puede comprender una subetapa de calentamiento del poliol y el hidroxiaácido a una temperatura de 100 a 140 °C, más preferentemente de 110 a 130 °C, con el fin de retirar la mayor parte del agua. Esto también puede realizarse al vacío para ayudar a retirar el agua, tal como un vacío de 200 mbar (200 hPa). Después, la temperatura se eleva lentamente a una primera temperatura de reacción de 150 a 200 °C. Esta elevación de temperatura se realiza en al menos 1 h, preferentemente al menos 2 h.

30 Como alternativa, la etapa i) puede comprender una subetapa de calentamiento del poliol y el hidroxiaácido con un disolvente adecuado y/o en presencia de un catalizador metálico, a una temperatura de 20 a 140 °C, más preferentemente de 50 a 120 °C, con el fin de retirar la mayor parte del agua. Esto también puede realizarse al vacío para ayudar a retirar el agua, tal como un vacío de 200 mbar (200 hPa). Después, la temperatura se eleva lentamente a una primera temperatura de reacción de 150 a 200 °C. Esta elevación de temperatura se realiza en al menos 1 h, preferentemente al menos 2 h.

La etapa ii) comprende las subetapas de:

- añadir el ácido graso y
- 35 - calentar el ácido graso y el poliéster hidroxilado resultante a una segunda temperatura de reacción de 200 a 250 °C, preferentemente de 210 a 240 °C. La elevación de la temperatura se realiza lentamente, tal como en al menos 45 minutos, preferentemente al menos 1 h30. Una vez que se alcanza la segunda temperatura de reacción, se mantiene durante al menos 1 h30, preferentemente, al menos 3 h.

Como alternativa, la etapa ii) puede comprender las subetapas de:

- 40 - añadir el ácido graso y
- calentar el ácido graso y el poliéster hidroxilado resultante a una segunda temperatura de reacción de 120 °C a 240 °C, preferentemente de 150 a 230 °C con un disolvente adecuado y/o en presencia de un catalizador metálico. La elevación de la temperatura se realiza lentamente, tal como en al menos 45 minutos, preferentemente al menos 1 h30. Una vez que se alcanza la segunda temperatura de reacción, se mantiene durante al menos 1 h30, preferentemente, al menos 3 h.
- 45

La etapa ii) puede realizarse de forma ventajosa a presión atmosférica.

El disolvente y el catalizador metálico pueden ser como se ha mencionado anteriormente.

De acuerdo con la segunda realización, el primer diluyente reactivo es preferentemente un poliéster obtenible por reacción de un alcohol de azúcar o un hidrato de carbono con un ácido graso y un hidroxiaácido.

50 En un primer aspecto de la segunda realización, el poliol es un alcohol de azúcar.

En este caso, el alcohol de azúcar se selecciona preferentemente entre sorbitol, manitol o xilitol y mezclas de los mismos. El poliéster obtenido de este modo es, por ejemplo, un éster de sorbitol de uno o más ácidos grasos e

hidroxiácido.

En un segundo aspecto de la segunda realización, el poliol es un hidrato de carbono.

En este caso, el hidrato de carbono se selecciona preferentemente entre glucosa, galactosa, fructosa, xilosa, sacarosa, lactosa, maltosa, trehalosa y mezclas de las mismas.

- 5 El poliéster obtenido de este modo es, por ejemplo, un éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos e hidroxiácido.

De acuerdo con la segunda realización, el poliéster en la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención se selecciona más preferentemente entre sojato de lactato de sorbitol, sojato de lactato de manitol, sojato de lactato de xilitol, sojato de glicolato de sorbitol o éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos e hidroxiácido.

- 10 Por tanto, el poliéster en la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en sojato de sorbitol, sojato de poliglicerol, éster de sacarosa del uno o más ácidos grasos, sojato de lactato de sorbitol, sojato de lactato de manitol, sojato de lactato de xilitol, sojato de glicolato de sorbitol o éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos e hidroxiácido.

La combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención comprende un segundo diluyente reactivo que es un éster de ácido dibásico insaturado.

- 15 De acuerdo con la invención, un éster de ácido dibásico (DBE, por sus siglas en inglés) es un éster de un ácido dicarboxílico, estando dicho ácido dicarboxílico esterificado dos veces con un alcohol. Los DBE son bien conocidos por sus propiedades disolventes y lubricantes.

El éster dibásico comprendido en la combinación de diluyentes reactivos de la invención está insaturado, lo que significa que comprende al menos un doble enlace entre dos átomos de carbono.

- 20 El éster de ácido dibásico insaturado de la invención puede obtenerse mediante cualesquier métodos convencionales conocidos en la técnica.

De forma ventajosa, el éster de ácido dibásico insaturado se obtiene haciendo reaccionar un alcohol con un ácido dicarboxílico insaturado en condiciones que permiten una esterificación.

- 25 Más en particular, el éster de ácido dibásico insaturado puede obtenerse haciendo reaccionar un alcohol y un ácido dicarboxílico insaturado, mientras se retira el agua del medio de reacción.

Preferentemente, la reacción de esterificación se realiza a una temperatura comprendida entre 90 y 200 °C, más preferentemente entre 95 y 180 °C, incluso más preferentemente entre 100 y 170 °C.

Preferentemente, la reacción de esterificación se realiza con un exceso de alcohol y/o en presencia de un catalizador, para aumentar el rendimiento de la reacción.

- 30 El alcohol utilizado en la reacción puede tener una cadena hidrocarbonada que tenga una cantidad de átomos de carbono entre 4 y 10, tal como n-butanol, isobutanol, 2-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcohol isopentílico, n-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, n-heptanol, 2-etilhexanol, n-octanol, n-nonanol, 3,5,5-trimetilhexan-1-ol, n-decanol, preferentemente entre 4 y 8 (tal como n-butanol, isobutanol, 2-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcohol isopentílico, n-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, n-heptanol, 2-etilhexanol, n-octanol), más preferentemente entre 4 y 6 (tal como n-butanol, isobutanol, 2-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, alcohol isopentílico, n-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol).

En particular, el alcohol utilizado en la reacción se elige entre butanol (n-butanol) o 2-etilhexilhexanol.

El ácido dicarboxílico insaturado utilizado en la reacción puede elegirse entre ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico o ácido fumárico.

- 40 Preferentemente, el ácido dicarboxílico insaturado utilizado en la reacción es ácido itacónico o ácido fumárico.

El catalizador puede ser cualquier catalizador adecuado para una reacción de esterificación, tal como ácido metanosulfónico, ácido fosforoso, ácido benzoico sulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido sulfúrico, ácido hipofosforoso.

El catalizador se selecciona preferentemente entre ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico.

- 45 De forma ventajosa, el éster de ácido dibásico insaturado en la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención es un éster de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.

Preferentemente, el éster de ácido dibásico insaturado es un éster de ácido fumárico o ácido itacónico.

Más preferentemente, el éster de ácido dibásico insaturado es un éster alquílico de ácido dibásico insaturado, más

preferentemente un éster dibutílico de ácido dibásico insaturado.

Son ésteres de ácido dibásico insaturado particularmente preferidos de acuerdo con la invención dibutilfumarato o dibutilitaconato.

5 De forma ventajosa, los diluyentes primero y segundo tienen respectivamente una viscosidad inferior a 0,75 Pa.s e inferior a 0,02 Pa.s.

Preferentemente, el primer diluyente reactivo tiene una viscosidad inferior a 0,5 Pa.s, más preferentemente inferior a 0,35 Pa.s.

Más en particular, el primer diluyente reactivo tiene una viscosidad comprendida entre 0,1 y 0,5 Pa.s, preferentemente entre 0,1 y 0,35.

10 Preferentemente, el segundo diluyente reactivo tiene una viscosidad inferior a 0,01 Pa.s, más preferentemente inferior a 0,0099 Pa.s.

Más en particular, el segundo diluyente reactivo tiene una viscosidad comprendida entre 0,001 y 0,01 Pa.s., preferentemente entre 0,0025 y 0,0099 Pa.s.

La viscosidad a la que se hace referencia en la presente solicitud es una viscosidad medida a 25 °C.

15 Preferentemente, el poliéster en la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención tiene un índice de hidróxido inferior a 100 mgKOH/g.

Más preferentemente, el poliéster tiene un índice de hidróxido inferior a 25 mgKOH/g, incluso más preferentemente inferior a 15 mgKOH/g.

20 De forma ventajosa, el poliéster tiene un índice de acidez inferior a 10 mgKOH/g, preferentemente inferior a 5 mgKOH/g, más preferentemente inferior a 3 mgKOH/g.

Preferentemente, el poliéster tiene un valor de yodo superior a 80 gl₂/100 g, preferentemente superior a 100 gl₂/100 g.

Más en particular, el poliéster tiene un valor de yodo comprendido entre 90 gl₂/100 g y 150 gl₂/100 g, preferentemente entre 95 gl₂/100 g y 140 gl₂/100 g.

Preferentemente, el poliéster se obtiene a partir de fuentes renovables.

25 De forma ventajosa, el éster de ácido dibásico insaturado tiene un índice de hidróxido inferior a 10 mgKOH/g, preferentemente inferior a 5 mgKOH/g, más preferentemente inferior a 3 mgKOH/g.

Preferentemente, el éster de ácido dibásico insaturado tiene un índice de acidez inferior a 5 mgKOH/g, preferentemente inferior a 3 mgKOH/g, más preferentemente inferior a 1 mgKOH/g.

30 De acuerdo con la invención, la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida de forma ventajosa entre 80:20 y 98:2.

Preferentemente, la relación del primer diluyente con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 83:17 y 98:2, más preferentemente entre 88:12 y 97:3, incluso más preferentemente entre 92:8 y 97:3.

35 La invención se refiere adicionalmente a un proceso para preparar una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención, que comprende una etapa de mezcla de un primer diluyente reactivo que es un poliéster obtenido por esterificación de un poliol con un ácido graso o éster metílico de ácido graso (FAME) y, opcionalmente, un hidroxilácido, con un segundo diluyente reactivo que es un éster de ácido dibásico insaturado, en la que la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 70:30 y 99:1.

Preferentemente, el primer diluyente reactivo y el segundo diluyente reactivo utilizados en el proceso de acuerdo con la invención tienen las características preferidas de dichos compuestos, como se han descrito anteriormente.

40 De forma ventajosa, la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo es la definida en los intervalos preferidos que se han descrito anteriormente.

La invención también se refiere a una composición que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención y un aglutinante.

45 Una composición de recubrimiento que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención tiene tanto una dureza relativa de la película alta como un tiempo de secado bajo. Por "dureza relativa de la película", se entiende la dureza con respecto a una composición de recubrimiento de referencia que no comprende ningún diluyente reactivo (como se describe en el Ejemplo 4).

En particular, aunque el tiempo de secado de una composición de recubrimiento que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención disminuye en comparación con una composición comparativa que comprende solo el primer diluyente reactivo, es sorprendente que la dureza relativa no se reduzca significativamente ni aumente en comparación con dicha composición que comprende solo el primer diluyente reactivo. Este efecto se describe adicionalmente en el Ejemplo 5 a continuación.

De forma ventajosa, el aglutinante es una resina alquídica.

Preferentemente, la resina alquídica se selecciona entre el grupo que consiste en resinas alquídicas de aceite largo y aceite medio y resinas alquídicas de aceite largo y aceite medio modificados.

Por "resinas alquídicas de aceite largo y aceite medio", se entiende resinas alquídicas con una longitud de aceite del 40 al 80 %.

La longitud de aceite de una resina alquídica significa el número de gramos de aceite utilizado para producir 100 gramos de resina.

Por "resinas alquídicas de aceite largo y aceite mediano modificados", se entiende más en particular compuestos alquídicos de poliuretano, compuestos alquídicos de silicona, compuestos alquídicos de estireno, compuestos alquídicos modificados con ácido (met)acrílico, compuestos alquídicos vinilados, compuestos alquídicos modificados con poliamida y resinas alquídicas de ésteres epoxídicos.

La composición de acuerdo con la invención es, entonces, una composición de secado al aire, es decir, una composición que forma una película sólida por secado/polimerización en contacto con el aire.

De forma ventajosa, la resina alquídica es preferentemente una resina alquídica secante o una resina alquídica semisecante.

Por "resina alquídica secante", se entiende una resina alquídica que se endurece hasta convertirse en una película sólida a través de una reacción química con el oxígeno del aire (sin evaporación del disolvente). Son ejemplos las resinas alquídicas a base de aceite de linaza y/o aceite de tung.

Por "resina alquídica semisecante", se entiende una resina alquídica que se endurece parcialmente hasta convertirse en una película sólida a través de una reacción química con el oxígeno del aire (sin evaporación del disolvente). Son ejemplos las resinas alquídicas a base de aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol.

Preferentemente, la relación del poliéster de acuerdo con la invención con respecto a la resina alquídica está adecuadamente en el intervalo de 2:98 a 50:50 partes en peso, preferentemente de 5:95 a 40:60 y más preferentemente de 10:90 a 30:70 partes en peso.

La composición puede comprender adicionalmente:

- Un catalizador de secado y, opcionalmente, un co-catalizador de secado y/o un agente antidecapante. Se usa un catalizador de secado para acelerar la formación de la película por oxidación y desecación. Son ejemplos de catalizadores de secado adecuados las sales de ácidos (ciclo)alifáticos, naturales o sintéticos, tales como, por ejemplo, ácido linoleico, ácido naftenico, ácido 2-etil-hexanoico y ácido neodecanoico de diversos metales como cobalto, manganeso, hierro, plomo, circonio, estroncio, aluminio, calcio, bario, bismuto, cinc, litio y potasio. Un co-catalizador de secado ayuda a otro catalizador de secado. De hecho, es frecuente que se use más de un catalizador metálico para obtener un secado completo. Para suprimir la actividad catalítica de los catalizadores de secado metálicos primarios y para evitar una oxidación prematura, también puede usarse un agente antidecapante tal como metil etil cetoxima, n-butil cetoxima y ciclohexano cetoxima que pueden estar presentes en la composición.
- Son ejemplos de agentes antidecapantes adecuados un agente antidecapante amínico, tal como dietilhidroxilamina, 2-[(1-metilpropil) amino] etanol o un agente antidecapante fenólico tal como 2-ciclohexilfenol, 4-ciclohexilfenol, 4-*tert*-amilfenol.
- Un disolvente. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, éteres de alcohol, ésteres de éter de alcohol, ésteres de alcohol y mezclas de los mismos. Son ejemplos típicos pero no limitantes: disolventes derivados del petróleo, disolventes derivados del petróleo desaromatizados, disolventes derivados del petróleo de punto de inflamación superior, isoparafinas, butilglicol, butildiglicol, propilenglicol mono metil éter y dipropilenglicol mono metil éter. También pueden usarse mezclas de disolventes. El disolvente está presente normalmente como del 5 a 75 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso y más preferentemente del 5 al 20 % en peso. Sin embargo, también puede ser un vehículo acuoso, incluyendo un emulsionante adecuado, que contiene la composición de resina en forma de una emulsión.
- Un colorante y/o un pigmento. El colorante y/o el pigmento pueden seleccionarse entre los colorantes y/o pigmentos inorgánicos u orgánicos, transparentes o no transparentes. Son ejemplos el dióxido de titanio, óxidos de hierro, negro de carbono, óxidos metálicos mixtos, mono-azo y di-azo pigmentos, ftalocianinas de cobre y antraquinonas.
- Uno o más aditivos. Son ejemplos de dichos aditivos las cargas, expansores, agentes humectantes del sustrato, agentes anti-flacidez, antioxidantes, bactericidas, fungicidas, insecticidas, agentes supresores de espuma, agentes de deslizamiento, agentes de flujo y nivelación, absorbedores de ultravioleta, eliminadores de radicales de HALS,

inhibidores de la corrosión, agentes deslustradores, ceras, retardadores de llama, pérdida de inhibidores secos, brillantadores ópticos, agentes dispersantes, promotores de la adhesión y aditivos anticráter.

De forma ventajosa, la composición de acuerdo con la invención tiene un contenido de VOC por debajo del 75 %.

- 5 Por "contenido de VOC" de un producto, se entiende la masa de compuestos orgánicos volátiles, expresada en gramos/litro (g/l), en la formulación del producto en su condición lista para usar. En particular, la masa de compuestos orgánicos volátiles en el producto que reaccionan químicamente durante el secado para formar parte del recubrimiento no se considerará parte del contenido de VOC.

Preferentemente, la composición tiene un contenido de VOC por debajo del 50 %, más preferentemente por debajo del 20 %.

- 10 La invención se refiere adicionalmente a un proceso para preparar una composición de acuerdo con la invención, que comprende una etapa de mezcla de una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención y un aglutinante.

El proceso puede comprender adicionalmente una etapa de dispersión y molienda de la mezcla resultante con un disolvente y al menos un agente más seco y opcionalmente un agente antidecapante.

- 15 Finalmente, la invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con la invención, como composición de recubrimiento.

La composición puede usarse para recubrir madera, plásticos, cuero, tejidos, vidrio, cerámica o metales. Se pueden aplicar mediante cualquiera de los métodos conocidos, tales como pulverización, cepillado, inundación, fundición, inmersión y laminación.

- 20 La composición se usa preferentemente como una pintura, un barniz, un laca o una imprimación.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos, que se refieren a:

- 25 - La Figura 1, que representa el tiempo de secado y la dureza relativa de la película de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención que comprenden una combinación de sojato de sorbitol con itaconato de dibutilo o fumarato de dibutilo o sojato de poliglicerol con fumarato de di(2-etilhexilo) (fumarato de 2EH) y de composiciones de recubrimiento comparativas del Ejemplo 5.

Se apreciará que la invención reivindicada no pretende verse limitada de ninguna manera por estos ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de combinaciones de diluyentes reactivos (sojato de sorbitol e itaconato de dibutilo) de acuerdo con la invención

Preparación del primer diluyente reactivo (sojato de sorbitol)

- 30 En un reactor adecuado con un volumen de 1 l, se añaden los siguientes ingredientes:

- 113,9 pep (partes en peso) de una solución de sorbitol al 80 % en agua (Meritol 128, TEREOS)
- 664,2 pep de ácido graso de soja (Radiacid 0202, OLEON NV)

Se usa una columna Vigreux calentada a 95 °C para retirar el agua pero mantener los reactivos en el reactor. Una corriente de nitrógeno mantiene el reactor inerte en todo momento.

- 35 El contenido del reactor se calienta a 120 °C mientras se reduce el vacío a 200 mbar (200 hPa). Esto retirará el agua en la que se disolvió el sorbitol. Después de esto, el reactor se devuelve a la presión atmosférica y el reactor se calienta lentamente a 230 °C en 3 horas. La mezcla del reactor se hace reaccionar a 230 °C durante 4 horas más. Después de esto, el reactor se enfría a 40 °C y el contenido se filtra con carbón activo para retirar las impurezas y el color. Los ácidos grasos que aún permanecen se retiran al destilándolos del éster principal.

- 40 El primer diluyente reactivo resultante tiene las siguientes propiedades:

Índice de acidez: 1,0 mgKOH/g
Índice de hidróxido: 11,2 mgKOH/g
Viscosidad a 25 °C: 119,1 mPa.s
Valor de yodo: 136,7 gl²/100 g

- 45 Preparación del segundo diluyente reactivo (itaconato de dibutilo)

En un reactor adecuado con un volumen de 1 l, se añaden los siguientes ingredientes:

- 435,8 pep de n-butanol (puro al 99,5 %; BASF)
- 273,21 pep de ácido itacónico (pureza >= 99 %; Sigma Aldrich)

- 0,24 pep de un catalizador que es una solución al 70 % en agua de ácido metanosulfónico (Arkema)

Se añade un sistema Dean-Stark para separar el exceso de alcohol que se destila con el agua de reacción del agua de reacción. La capa superior que es rica en alcohol se devuelve al reactor. La capa inferior rica en agua se recoge como agua de reacción.

- 5 El reactor se calienta a 105 °C a presión atmosférica mientras se agita y con flujo de nitrógeno continuo. A partir de 105 °C, el reactor se calienta lentamente a 160 °C en 5 horas. El índice de acidez se mide cada hora hasta que su valor sea inferior a 2,5 mgKOH/g. Esto toma 4,5 horas adicionales a 160 °C. En este punto, todo el alcohol que se destila se recoge y ya no se devuelve al reactor. Cuando el índice de acidez está por debajo de 1 mgKOH/g, el exceso de alcohol se destila aplicando vacío al sistema. La destilación se continúa hasta un vacío de 5 mbar (5 hPa). A este
- 10 Después de esto, se aplica un flujo de nitrógeno fuerte durante 30 minutos para retirar todas las trazas de butanol que queden. Después de esto, el reactor se enfría y el catalizador se neutraliza a 80 °C con suficiente NaOH para neutralizar todas las funciones de ácido restantes. Después de esto, el vacío se reduce de nuevo a 5 mbar (5 hPa) durante 15 minutos para retirar el agua producida por la neutralización.

- 15 El producto final se destila a 5 mbar (5 hPa) a una temperatura de 200 °C retirando todos los productos de oxidación y polimerización producidos durante la reacción.

La destilación continúa hasta que solo queda un +/- 5 % del producto del reactor.

El segundo diluyente reactivo resultante obtenido tiene las siguientes propiedades:

- 20 Índice de acidez: 0,46 mgKOH/g
Índice de hidróxido: 0 mgKOH/g
Viscosidad a 25 °C: 4,76 mPa.s

Combinación de los diluyentes reactivos primero y segundo

Se prepararon cuatro combinaciones:

- 25 - Combinación 1A que comprende el 95 % en peso de sojato de sorbitol y el 5 % en peso de itaconato de dibutilo;
- Combinación 1B que comprende el 90 % en peso de sojato de sorbitol y el 10 % en peso de itaconato de dibutilo;
- Combinación 1C que comprende el 85 % en peso de sojato de sorbitol y el 15 % en peso de itaconato de dibutilo;
- Combinación 1D que comprende el 80 % en peso de sojato de sorbitol y el 20 % en peso de itaconato de dibutilo.

Las combinaciones se preparan de la siguiente manera:

- 30 En un recipiente adecuado, se añade sojato de sorbitol. Después, se añade itaconato de dibutilo y los dos diluyentes reactivos se mezclan mecánicamente a temperatura y presión ambiente, con agitación a 500 rpm. La mezcla se realiza con un motor IKA® RW20 DZW y una varilla mezcladora de 4 palas con un diámetro de pala de 25°mm.

Ejemplo 2: Preparación de combinaciones de diluyentes reactivos (soja de sorbitol y fumarato de dibutilo) de acuerdo con la invención

Preparación del primer diluyente reactivo (sojato de sorbitol)

Se usó sojato de sorbitol preparado en el Ejemplo 1.

- 35 Preparación del segundo diluyente reactivo (fumarato de dibutilo)

En un reactor adecuado con un volumen de 1 l, se añaden los siguientes ingredientes:

- 609,9 pep de n-butanol (puro al 99,5 %; BASF)
- 208,9 pep de ácido fumárico (pureza de >= 99,5 %; DSM)
- 0,27 pep de una solución al 70 % en agua de ácido metanosulfónico (Arkema)

- 40 Se añade un sistema Dean-Stark para separar el exceso de alcohol que se destila con el agua de reacción del agua de reacción. La capa superior que es rica en alcohol se devuelve al reactor. La capa inferior rica en agua se recoge como agua de reacción.

- 45 El reactor se calienta a 105 °C a presión atmosférica mientras se agita y con flujo de nitrógeno continuo. A partir de 105 °C, el reactor se calienta lentamente a 160 °C en 4 horas. El índice de acidez se mide cada hora hasta que su valor es inferior a 4,0 mgKOH/g. Esto tomó 4 horas adicionales a 160 °C. En este punto, todo el alcohol que se destila se recoge y ya no se devuelve al reactor. Cuando el índice de acidez está por debajo de 1 mgKOH/g, el exceso de alcohol se destila aplicando vacío al sistema. La destilación se continúa hasta un vacío de 5 mbar (5 hPa). A este vacío se aplica un flujo de nitrógeno fuerte durante 30 minutos para retirar todas las trazas de butanol que queden. Después de esto, el reactor se enfría y el catalizador se neutraliza a 80 °C con suficiente NaOH para neutralizar todas las funciones de ácido restantes. Después de esto, el vacío se reduce de nuevo a 5 mbar (5 hPa) durante 15 minutos
- 50

para retirar el agua producida por la neutralización.

El producto final se destila a 5 mbar (5 hPa) a una temperatura de 185 °C retirando todos los productos de oxidación y polimerización producidos durante la reacción.

La destilación continúa hasta que solo queda un +/- 5 % del producto del reactor.

5 El segundo diluyente reactivo resultante tiene las siguientes propiedades:

Índice de acidez: 0,63 mgKOH/g
 Índice de hidróxido: 0 mgKOH/g
 Viscosidad a 25 °C: 4,83 mPa.s

Combinación de los diluyentes reactivos primero y segundo

10 Se prepararon cuatro combinaciones:

- Combinación 2A que comprende el 95 % en peso de sojato de sorbitol y el 5 % en peso de fumarato de dibutilo;
- Combinación 2B que comprende el 90 % en peso de sojato de sorbitol y el 10 % en peso de fumarato de dibutilo;
- Combinación 2C que comprende el 85 % en peso de sojato de sorbitol y el 15 % en peso de fumarato de dibutilo;
- Combinación 2D que comprende el 80 % en peso de sojato de sorbitol y el 20 % en peso de fumarato de dibutilo.

15 Las combinaciones se preparan de la siguiente manera:

En un recipiente adecuado, se añade sojato de sorbitol. Después, se añade fumarato de dibutilo y los dos diluyentes reactivos se mezclan mecánicamente a temperatura y presión ambiente, con agitación a 500 rpm. La mezcla se realiza con un motor IKA® RW20 DZW y una varilla mezcladora de 4 palas con un diámetro de pala de 25°mm.

20 Ejemplos 3: Preparación de combinaciones de diluyentes reactivos (sojato de poliglicerol y fumarato de di(2-etilhexilo)) de acuerdo con la invención

Preparación del primer diluyente reactivo (sojato de poliglicerol)

En un reactor adecuado con un volumen de 1 l con agitador magnético, se añaden los siguientes ingredientes:

- 100,0 pep de poliglicerol 3 (RBA130122A; Solvay)
- 616,6 pep de ácido graso de soja (Radiacid 0202; OLEON N.V.)

25 Una corriente de nitrógeno mantiene el reactor inerte en todo momento.

El contenido del reactor se calienta lentamente a 160 °C mientras se agita de forma continua y con lavado abundante con nitrógeno. La reacción se realiza a presión atmosférica. A una temperatura de 160 °C, la reacción comienza y el agua de reacción se destila de forma continua al reactor. El reactor se calienta lentamente a 230 °C en 4 horas. La reacción continúa a esta temperatura hasta que el índice de hidróxido desciende por debajo de 20 mgKOH/g. Esto toma otras 4,5 horas. Después de esto, el reactor se enfría a 70 °C y el contenido se filtra con carbón activo para retirar las impurezas y el color. Los ácidos grasos que aún permanecen se retiran por destilación de corto recorrido.

30 El primer diluyente reactivo resultante tiene las siguientes propiedades:

Índice de acidez: 0,58 mgKOH/g
 Índice de hidróxido: 14,9 mgKOH/g
 Viscosidad a 25 °C: 145,4 mPa.s
 Valor de yodo: 132,3 gl₂/100 g

Preparación del segundo diluyente reactivo fumarato de di(2-etilhexilo)

En un reactor adecuado con un volumen de 1 l, se añadieron los siguientes ingredientes:

- 609,9 pep de 2-etilhexanol (puro al 99,5 %; Perstorp Specialty Chemicals AB)
- 40 - 208,9 pep de ácido fumárico (>= 99,5 %; DSM)
- 0,27 pep de un catalizador que es una solución al 70 % en agua de ácido metanosulfónico (Arkema).

Se añade un sistema Dean-Stark para separar el exceso de alcohol que se destila con el agua de reacción del agua de reacción. La capa superior que es rica en alcohol se devuelve al reactor. La capa inferior rica en agua se recoge como agua de reacción.

45 El reactor se calienta a 115 °C a presión atmosférica mientras se agita y con flujo de nitrógeno continuo. A partir de 115 °C, el reactor se calienta lentamente a 160 °C en 6 horas. El índice de acidez se mide cada hora hasta que su valor sea inferior a 2,0 mgKOH/g. Esto lleva 3 horas adicionales a 160 °C. En este punto, todo el alcohol que se destila se recoge y ya no se devuelve al reactor. Cuando el índice de acidez está por debajo de 1 mgKOH/g, el exceso de alcohol se destila aplicando vacío al sistema. La destilación se continúa hasta un vacío de 5 mbar (5 hPa). A este

vacío, se aplica un flujo de nitrógeno fuerte durante 30 minutos para retirar todas las trazas de 2-etilhexanol que queden. Después de esto, el reactor se enfría y el catalizador se neutraliza a 80 °C con suficiente NaOH para neutralizar todas las funciones de ácido restantes. Después de esto, el vacío se reduce de nuevo a 5 mbar (5 hPa) durante 15 minutos para retirar el agua producida por la neutralización.

- 5 El producto final se destila a 5 mbar (5 hPa) a una temperatura de 210 °C retirando todos los productos de oxidación y polimerización producidos durante la reacción.

La destilación continúa hasta que solo queda un +/- 5 % del producto del reactor.

El segundo diluyente reactivo resultante tiene las siguientes características:

- 10 Índice de acidez: 0,88 mgKOH/g
Índice de hidróxido: 0 mgKOH/g
Viscosidad a 25 °C: 9,56 mPa.s

Combinación de los diluyentes reactivos primero y segundo

Se prepararon cuatro combinaciones:

- 15 - Combinación 3A que comprende el 95 % en peso de sojato de poliglicerol y el 5 % en peso de fumarato de di(2-etilhexilo);
- Combinación 3B que comprende el 90 % en peso de sojato de poliglicerol y el 10 % en peso de fumarato de di(2-etilhexilo);
- Combinación 3C que comprende el 80 % en peso de sojato de poliglicerol y el 20 % en peso de fumarato de di(2-etilhexilo);
20 - Combinación 3D que comprende el 50 % en peso de sojato de poliglicerol y el 50 % en peso de fumarato de di(2-etilhexilo).

Las combinaciones se preparan de la siguiente manera:

- 25 En un recipiente adecuado, se añade sojato de poliglicerol. Después, se añade fumarato de di(2-etilhexilo) y los dos diluyentes reactivos se mezclan mecánicamente a temperatura y presión ambiente, con agitación a 500 rpm. La mezcla se realiza con un motor IKA® RW20 DZW y una varilla mezcladora de 4 palas con un diámetro de pala de 25°mm.

Ejemplo 4: Preparación de composiciones de recubrimiento que comprenden la combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención

Se prepararon varias composiciones de recubrimiento con cada una de las combinaciones de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención preparados en los Ejemplos 1 a 3 (indicados por el "Ejemplo X" en la Tabla 1).

- 30 También se prepararon composiciones comparativas como se describe en la Tabla 1 a continuación, pero la combinación de diluyentes reactivos se reemplazó con 10 g del primer diluyente reactivo o el segundo diluyente reactivo utilizados en dicha combinación.

Para una medición de referencia, se preparó una composición de recubrimiento como se describe en la Tabla 1 anterior con 20,0 g de Disolvente Derivado del Petróleo (en lugar de 10,0 g) y sin combinación de diluyentes reactivos.

- 35 Los componentes se añaden en el orden que se menciona a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1: Composiciones de recubrimiento preparadas en el Ejemplo 4

Componentes	Producto	Masa (g)
Resina	Resina alquídica de aceite largo (Radia 6051, OLEON NV)	76,2
Agente antidecapante	2-butanonoxima (Merck Millipore)	0,5
Disolvente de VOC	Disolvente Derivado del Petróleo (D60, Brenntag)	10,0
Combinación de diluyentes reactivos	Ejemplo X	10,0
Catalizador de secado	Octa-Soligen® 155 (OMG Borchers GmbH)	3,3
	Total	100

La dureza de la película y el tiempo de secado se sometieron a ensayo en estas composiciones de recubrimiento y en composiciones comparativas (véase el Ejemplo 5 a continuación).

- 40 El contenido de VOC en las composiciones de recubrimiento de diluyente reactivo es de 100 g/l. En la composición de recubrimiento de referencia sin diluyente reactivo, éste es de 196 g/l.

Ejemplo 5: Evaluación de las propiedades (tiempo de secado y dureza relativa de la película) de composiciones de recubrimiento que comprenden una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención y de las composiciones comparativas

5 Se midieron el tiempo de secado y la dureza relativa de la película de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención y las composiciones de recubrimiento comparativas preparadas en el Ejemplo 4.

El tiempo de secado se mide con el registrador de tiempo de secado Byk de acuerdo con el método ASTM D5895.

10 El ensayo de dureza se realiza mediante el método Persoz. Este método mide la amortiguación de un movimiento de péndulos sobre la película. El ensayo se realiza de acuerdo con la norma ISO 1522. La dureza se mide en segundos y se compara con la dureza de la referencia (formulación con Disolvente Derivado del Petróleo al 20 %). La dureza de la referencia es siempre mayor que cualquier otra con un diluyente reactivo.

Los ensayos se realizan a una temperatura constante de 21 °C (+/- 2 °C) y a una humedad relativa del 15 % - 40 %. Los resultados se comparan con la referencia (formulación con disolvente derivado del petróleo al 20 %) para retirar las influencias ambientales tanto como sea posible de los resultados del ensayo.

15 Por tanto, los resultados se presentan en la Tabla 2, como porcentaje de la dureza de la película de la referencia. La dureza de la película llega a su valor máximo después de 14 - 28 días de endurecimiento. Las medidas se realizaron a los 21 días.

La Figura 1 y la Tabla 2 a continuación muestran el tiempo de secado y la dureza relativa de la película obtenidos para cada una de las composiciones de recubrimiento preparadas.

20 **Tabla 2:** Tiempo de secado y dureza relativa de la película de las composiciones de recubrimiento preparadas en el Ejemplo 4.

Composición	% en peso del éster del ácido fumárico/itaconico en la combinación de diluyentes reactivos	Tiempo de secado (h)	Dureza relativa de la película (%)
Composición 1A de acuerdo con la invención	5	22,0	75
Composición 1B de acuerdo con la invención	10	21,3	73,1
Composición 1C de acuerdo con la invención	15	20,4	74,3
Composición 1D de acuerdo con la invención	2	20,8	73,5
Composición comparativa 1E	0	22,7	72,1
Composición comparativa 1F	100	10,7	53
Composición 2A de acuerdo con la invención	5	20,0	77,3
Composición 2B de acuerdo con la invención	10	18,1	72,8

(continuación)

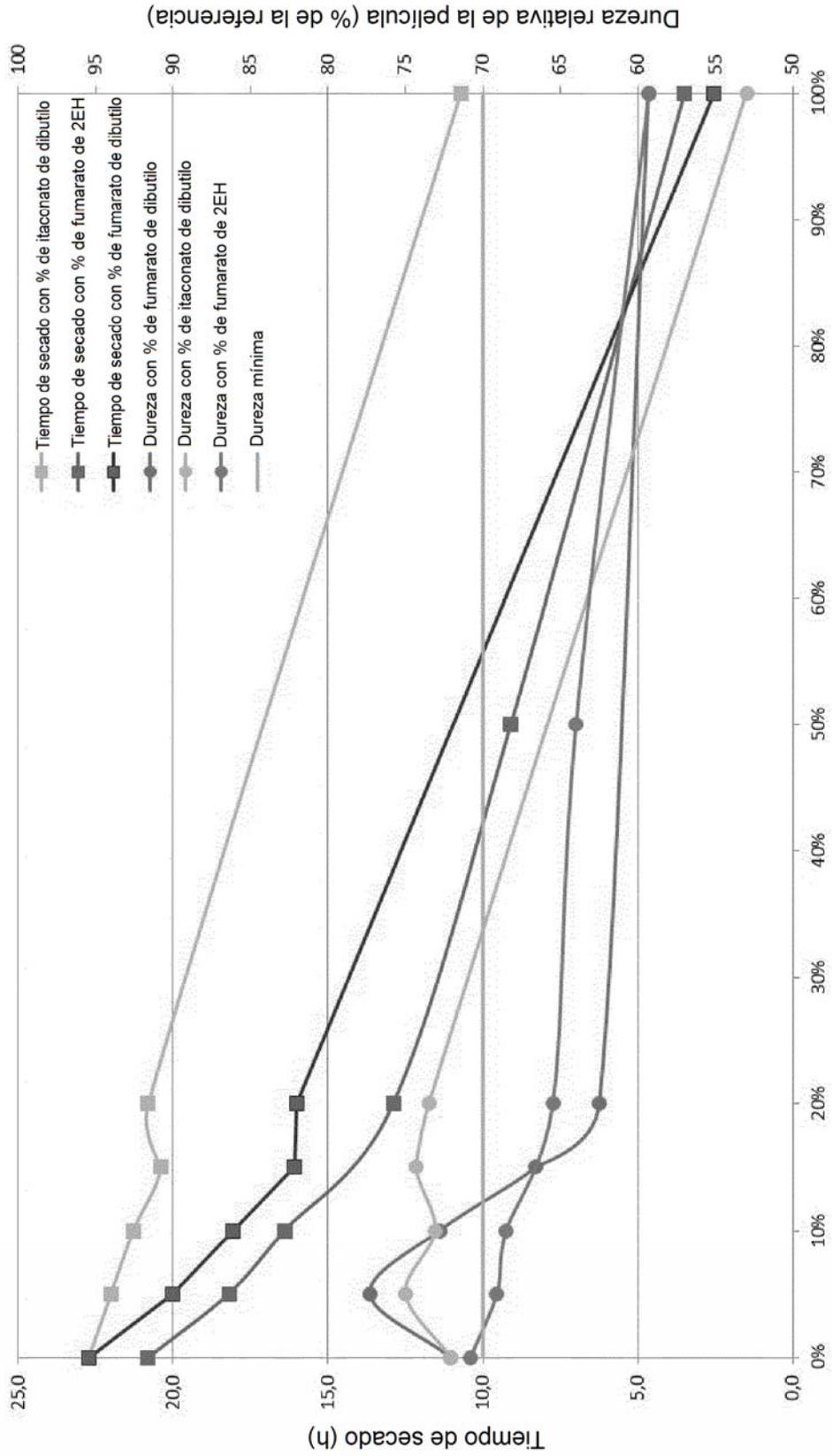
Composición	% en peso del éster del ácido fumárico/itaconico en la combinación de diluyentes reactivos	Tiempo de secado (h)	Dureza relativa de la película (%)
Composición 2C de acuerdo con la invención	15	16,1	66,6
Composición 2D de acuerdo con la invención	20	16,0	62,5
Composición comparativa 2E	0	22,7	72,1
Composición comparativa 2F	100	2,6	59,3
Composición 3A de acuerdo con la invención	5	18,2	69,1
Composición 3B de acuerdo con la invención	10	16,4	68,5
Composición 3C de acuerdo con la invención	20	12,9	65,5
Composición comparativa 3D	50	9,1	64,0
Composición comparativa 3E	0	20,8	70,8
Composición comparativa 3F	100	3,5	57,2

Como puede observarse a partir de la Tabla 2, una composición de recubrimiento que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención tiene tanto una dureza relativa de la película alta como un tiempo de secado bajo.

- 5 En particular, aunque el tiempo de secado de una composición de recubrimiento que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la invención disminuye en comparación con una composición comparativa que comprende solo el primer diluyente reactivo (composiciones comparativas 1E, 2E y 3E), es sorprendente que la dureza relativa de la película no disminuya significativamente o incluso aumente en comparación con dicha composición comparativa.

REIVINDICACIONES

1. Una combinación de diluyentes reactivos que comprende:
 - un primer diluyente reactivo que es un poliéster obtenible por reacción de un poliol con un ácido graso o un éster metílico de ácido graso y, opcionalmente, un hidroxiaácido,
 - 5 y
 - un segundo diluyente reactivo, que es un éster de ácido dibásico insaturado,
 en la que la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 70:30 y 99:1.
- 10 2. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido graso o el ácido graso del éster metílico de ácido graso utilizado para obtener el poliéster es una mezcla de ácidos grasos, que comprende al menos un ácido graso insaturado o poliinsaturado.
- 15 3. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el poliéster se selecciona entre el grupo que consiste en sojato de sorbitol, sojato de poliglicerol, éster de sacarosa del uno o más ácidos grasos, sojato de lactato de sorbitol, sojato de lactato de manitol, sojato de lactato de xilitol, sojato de glicolato de sorbitol o éster de sacarosa de uno o más ácidos grasos e hidroxiaácido.
- 20 4. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el éster de ácido dibásico insaturado es un éster de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.
5. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los diluyentes primero y segundo tienen respectivamente una viscosidad inferior a 0,75 Pa.s e inferior a 0,02 Pa.s.
6. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliéster tiene un índice de hidróxido inferior a 100 mgKOH/g.
7. Una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 80:20 y 98:2.
- 25 8. Un proceso para preparar una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende una etapa de mezcla de un primer diluyente reactivo que es un poliéster obtenido por esterificación de un poliol con un ácido graso o un éster metílico de ácido graso y, opcionalmente, un hidroxiaácido, con un segundo diluyente reactivo que es un éster de ácido dibásico insaturado, en la que la relación del primer diluyente reactivo con respecto al segundo diluyente reactivo está comprendida entre 70:30 y 99:1.
- 30 9. Una composición que comprende una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un aglutinante.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el aglutinante es una resina alquídica.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, que tiene un contenido de VOC por debajo del 75 %.
- 35 12. Un proceso para preparar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende una etapa de mezcla de una combinación de diluyentes reactivos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un aglutinante.
13. El uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, como composición de recubrimiento.



Porcentaje de éster del ácido fumárico/itaconico en la combinación de diluyentes reactivos

Fig.1