

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 181**

51 Int. Cl.:

C08G 12/36	(2006.01)
C08G 12/42	(2006.01)
C08L 61/30	(2006.01)
C09D 161/26	(2006.01)
B32B 21/02	(2006.01)
C08K 3/00	(2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2011 PCT/US2011/053044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2011 E 11761813 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 2621975**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional**

30 Prioridad:

30.09.2010 EP 10185090

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2021

73 Titular/es:

**ALLNEX NETHERLANDS B.V. (100.0%)
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**GUPTA, RAM, B.;
FLOOD, LAWRENCE, A.;
TREASURER, URVEE, Y.;
LAWLESS, BARRY, A. y
BROGAN, COLIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 816 181 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 un producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional. También se refiere a una composición de revestimiento que comprende dicho producto de reacción, y a un método de uso de dicha composición de revestimiento para proporcionar un revestimiento sobre un sustrato.

Antecedentes de la invención

10 Los revestimientos industriales se usan para proteger la superficie de un sustrato contra el deterioro provocado por la acción de la luz, la humedad, el desgaste, el oxígeno atmosférico y otros productos químicos, y para impartir la apariencia deseada, tal como color, brillo y estructura de la superficie. En muchos casos, tales revestimientos se basan en polímeros orgánicos que muestran una buena adhesión al sustrato y forman una película libre de defectos tales como poros o ampollas. La formación de película, también conocida como secado, es la transición de la composición de revestimiento aplicada al estado sólido. La película sólida se puede formar a partir de una disolución por retirada de disolvente o de una dispersión por retirada del agente dispersante, o de una masa fundida por enfriamiento. En este caso, y si no se produce una reacción química, esto se conoce como "secado físico". En el llamado secado químico, se producen reacciones químicas durante la formación de la película que conducen a macromoléculas reticuladas. Tal reticulación puede ser causada por la reacción química de moléculas de baja masa molar, oligómeros o macromoléculas entre sí, tales como reacciones de adición o condensación, o polimerización inducida por radiación o térmicamente, o por la acción de moléculas polifuncionales añadidas, los llamados reticuladores, que reaccionan con grupos funcionales de polímeros usualmente denominados resinas aglutinantes.

25 Una clase bien conocida de reticuladores usados junto con resinas aglutinantes que tienen grupos reactivos que contienen hidrógeno activo, tales como los grupos hidroxilo y carboxilo, son las llamadas resinas amino, que son aductos hidroxifuncionales de aldehídos, generalmente formaldehído y aminocompuestos orgánicos tales como triazinas, particularmente preferible melamina y urea o derivados de estos, cuyos grupos hidroxilo están usualmente por lo menos parcialmente eterificados con alcoholes inferiores tales como metanol y n- o iso-butanol. Estos reticuladores tienen el inconveniente de que se libera formaldehído, entre otros, durante la reacción de curado o reticulación. La emisión de formaldehído es medioambientalmente indeseable. Además, estas aminoresinas necesitan temperaturas típicamente de por lo menos 80 °C para actuar como reticuladores. El calentamiento a 30 temperaturas tan elevadas consume mucho tiempo y energía.

En nuestras investigaciones que conducen a la presente invención, se ha descubierto que al realizar la reacción de condensación inicial entre glioxal y etilenurea en presencia de por lo menos un alcohol conduce a la preparación de resina condensada de etilenurea-glioxal por lo menos parcialmente eterificada. En la publicación de patente japonesa 53-044567, se describe la reacción de glioxal con urea cíclica (relación molar 2:1) en presencia de un ácido fuerte. Nuestros intentos de hacer reaccionar glioxal con etilenurea (en una relación de las cantidades de sustancia de 1.2:1 mol/mol) en presencia de un ácido fuerte condujeron a la formación de un producto sólido similar a un gel gomoso inutilizable para aplicaciones de revestimiento de superficies. Sorprendentemente, hemos descubierto que realizar la reacción de condensación de glioxal con etilenurea, en condiciones ácidas, en presencia de cualquier alcohol o una mezcla de alcoholes, elimina la formación de gel y da como resultado un producto que 40 proporciona un curado efectivo con ligantes funcionales hidroxilo y carboxilo en condiciones de curado térmico y al ambiente. De este modo, era posible preparar productos de monoéter y éter mixto por lo menos parcialmente eterificados mediante este procedimiento alternativo, en el que la etapa de condensación inicial para hacer reaccionar el glioxal con etilenurea no es un requisito previo, para su uso en aplicaciones de revestimiento de superficies.

45 En la solicitud PCT WO2009/073836 A1, se describe un procedimiento para la preparación de reticuladores eterificados basados en productos de reacción de ureas cíclicas y acetales o hemiacetales de aldehídos multifuncionales que tienen por lo menos dos grupos aldehído que se pueden usar en composiciones de revestimiento que comprenden resinas que contienen hidrógeno activo, tales como resinas alquídicas con funcionalidad hidroxilo, acrílicas, de uretano o epoxídicas, y qué composiciones de revestimiento se pueden curar con tales reticuladores incluso a temperatura ambiente. Los revestimientos preparados con los mismos mostraron buena estabilidad frente a los disolventes y no eran propensos a amarillear. Este procedimiento hace uso de una secuencia de reacción multietapa en la que, en la primera etapa, el componente aldehído se mezcla con un alcohol y reacciona en condiciones ácidas que conducen a la formación de hemiacetales y acetales, y luego en la segunda etapa, esta mezcla reacciona con una urea cíclica que se puede preformar o formar in situ. Dependiendo del tiempo de reacción, las condiciones de reacción y el tiempo de almacenamiento en la primera etapa, los hemiacetales y acetales pueden sufrir reacciones de oligomerización, desproporción y condensación, lo que conduce a la formación de una mezcla de compuestos individuales tales como mono- y di-acetales de glioxal monomérico, dimérico o trimérico, ésteres de ácido glioxílico y glicolatos. Véase, Mahajani and M. M. Sharma en Organic Process Research and Development, 1997, No. 1, páginas 97 a 105; y J. M. Kliegman and R. K. Barnes, J. Org. Chem., Vol. 38 (1973),

No. 3, páginas 556 y siguientes. Se ha encontrado que la composición de esta mezcla es difícil de controlar. Debido a la presencia de aldehído solo en forma de sus acetales o hemiacetales, los productos de adición formados mediante un procedimiento como se describe en el documento WO2009/073836 A1 son diferentes de los obtenidos por reacción de adición de un aldehído multifuncional y una urea cíclica.

5 El documento US 4,345,086 describe la eterificación de productos de reacción preparados de una urea cíclica y glioxal.

El documento US 4,284,758 describe la reacción de una urea cíclica y glioxal. Los condensados de glioxal/urea cíclica obtenidos se alquilan parcial o totalmente haciéndolos reaccionar con un alcohol.

10 El documento US 4,395,504 describe un sistema adhesivo para la fabricación de tableros de partículas. Este sistema adhesivo comprende un producto de la reacción de una urea cíclica y de glioxal.

Por lo tanto, el objetivo de esta invención es proporcionar productos de adición de una urea cíclica y glioxal y/u otros aldehídos multifuncionales que tienen por lo menos dos grupos aldehído por molécula que se pueden usar como reticuladores para revestir composiciones que tienen funcionalidad hidroxilo y/o ácido, que no tienen las desventajas mencionadas anteriormente.

15 Sumario de la invención

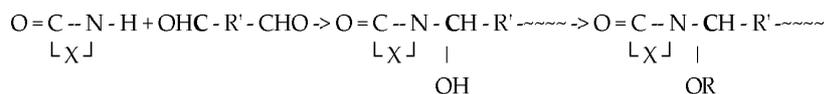
Este objetivo se ha logrado proporcionando un procedimiento según la reivindicación 1.

20 Esta reacción de adición se realiza en un intervalo de pH de más de 7.5 que se denomina medio "básico", o en un intervalo de 4.5 a 7.5 que se denomina un medio "débilmente ácido a neutro". En el medio neutro, se producirá por lo menos algo de eterificación que implica al alcohol añadido y un grupo hidroxilo generado al añadir el aldehído a un grupo -CO-NH- de la urea cíclica para formar una estructura de éter



25 La formación de éteres se puede mejorar mediante el uso de un medio más ácido. También es posible, en una realización de esta invención, llevar a cabo una eterificación multietapa en la que el mismo alcohol se puede usar en más de una etapa de eterificación, o se puede usar un alcohol diferente en una etapa de eterificación posterior. Este procedimiento de la invención conduce a un alto grado de eterificación.

"Eterificado" quiere decir aquí un producto de una reacción de adición de un aldehído a una urea cíclica (siendo X el residuo de una urea cíclica que puede haber reaccionado con un aldehído multifuncional o también puede ser parte de un polímero o una cadena de oligómero, después de retirar un grupo -CO-NH-):



30 que un grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono carbonilo de una molécula de aldehído (denotado por negrita "C" en las fórmulas supra) que se genera en la reacción de adición se reemplaza por un grupo alcoxi -OR. La cadena de polímero (en crecimiento) se denota por "~~~~".

En el caso preferido de usar etilenurea como urea cíclica, y glioxal como aldehído multifuncional, -R' es un enlace directo y -X- es -NH-CH₂-CH₂-.

35 "Parcialmente eterificado" quiere decir aquí que ambos grupos -OH y -OR unidos a átomos de carbono carbonílico del aldehído están presentes en tal producto "parcialmente eterificado", que el producto de reacción por lo menos parcialmente eterificado tiene como sustituyentes en los átomos de carbono carbonílico del aldehído **A** por lo menos un tipo de grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo -OH y grupos alcoxi -OR.

40 En esta invención, los grupos -OR pueden comprender preferiblemente grupos alcoxi -OR¹ y -OR², en las que R¹ y R² ambos se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a doce átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o más de -O-, -NR"-, -S-, en la que R" representa H, o un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, con la condición de que no pueden estar inmediatamente adyacentes dos átomos de -O- o dos átomos de -S-, en la que

- en una primera realización, R¹ y R² son diferentes entre sí, y R² tiene por lo menos un átomo de carbono más que R¹, o

45 - en una segunda realización, R¹ y R² son el mismo.

En la reacción de adición según la invención, la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído en el aldehído multifuncional **A** a la cantidad de sustancia de grupos -CO-NH- en la urea cíclica **U** está preferiblemente entre 0. mol/mol y 4 mol/mol.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El procedimiento para preparar un producto de reacción **UA** de por lo menos un aldehído multifuncional **A** con por lo menos una urea cíclica **U** comprende

- 5 a) mezclar por lo menos un aldehído multifuncional **A** con por lo menos una urea cíclica **U** en presencia de por lo menos un alcohol R^1 -OH a una temperatura de entre 35 °C y 50 °C para efectuar una reacción de adición, opcionalmente, en presencia de por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que pueden reaccionar con grupos aldehído, grupos -CO-NH-, o grupos hidroxilo,

10 para obtener una disolución de un producto **UA**, en el que R^1 se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a doce átomos de carbono que pueden estar interrumpidos por uno o más de -O-, -NR"-, -S-, en la que R'' representa H, o un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, con la condición de que no pueden estar inmediatamente adyacentes dos átomos -O- o dos átomos -S-.

15 Los alcoholes alifáticos R -OH útiles para la invención tienen por lo menos un grupo hidroxilo, y de uno a doce átomos de carbono, preferiblemente de uno a ocho átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o más de -O-, -NR"-, -S-, en la que R'' representa H, o un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, con la condición de que no pueden estar inmediatamente adyacentes dos átomos de -O- o dos átomos de -S-. Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferiblemente lineales o ramificados, son preferiblemente monoalcoholes y preferiblemente tienen de uno a doce, preferiblemente de uno a ocho átomos de carbono, tales como metanol, etanol, *n*- e iso-propanol, y los butanoles isoméricos, particularmente *n*-butanol e isobutanol, *n*-hexanol o 2-etilhexanol. Otros alcoholes preferidos son los etérralcoholes de fórmula R^3 -(-O-C_nH_{2n})_m-OH en la que R^3 es un grupo alquilo que tiene preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono, *n* es un número entero de 2 a 4 y *m* es un número entero de 1 a 10, tal como monometiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter de trietilenglicol o monometiléter de dipropilenglicol. Entre los alcoholes alifáticos cíclicos, se prefiere el ciclohexanol. Una pequeña cantidad, es decir, hasta una fracción en masa del 10% de los alcoholes alifáticos usados, puede ser difuncional o polifuncional (que tiene una funcionalidad de tres o más).

25 Se tiene que usar por lo menos dos alcoholes diferentes de este tipo R^1 -OH y R^2 -OH para preparar un producto de reacción por lo menos parcialmente eterificado **UA** de ureas cíclicas **U** y aldehídos multifuncionales **A** según una realización de la invención, siendo la relación molar $n(R^1\text{-OH})/n(R^2\text{-OH})$ de estos de 1 mol/99 mol a 99 mol/1 mol, preferiblemente de 10 mol/90 mol a 90 mol/10 mol, y particularmente preferible de 25 mol/75 mol a 75 mol/25 mol. El alcohol alifático R^2 -OH tiene por lo menos un átomo de carbono más en su molécula de los que hay en R^1 -OH. En una realización preferida, se usa metanol como R^1 OH, en la que R^2 -OH puede ser etanol, o un homólogo superior del mismo que tenga hasta doce átomos de carbono, incluidos monoalcoholes alifáticos ramificados y cíclicos. Los preferidos como R^2 -OH son etanol, *n*- e iso-propanol, *n*-butanol, sec-butanol, iso-butanol, *n*-pentanol, 2- y 3-metil-1-butanol, *n*-hexanol, *n*-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-decanol, 1-dodecanol y mezclas de estos, así como etérralcoholes tales como monometiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter o dipropilenglicol monometiléter de trietilenglicol. Si se usa metanol como R^1 OH, la relación molar $n(R^1\text{-OH})/n(R^2\text{-OH})$ de estos es especialmente preferible de 15 mol/85 mol a 45 mol/55 mol, preferiblemente de 20 mol/80 mol a 40 mol/60 mol. Se prefiere además que el alcohol R^1 -OH sea significativamente miscible en agua, lo que significa que las mezclas de agua y R^1 -OH forman fases mixtas homogéneas. Se prefiere además que el alcohol R^2 -OH tenga una solubilidad limitada en agua como máximo, queriendo decir con solubilidad limitada que la fase acuosa no contiene una fracción en masa de más del 30% del alcohol R^2 -OH.

45 Los aldehídos multifuncionales **A** tienen por lo menos dos grupos aldehído, que corresponden a la fórmula OHC- R' -CHO, y son preferiblemente de naturaleza alifática. R' es en este caso un enlace directo o un radical alifático divalente que tiene de uno a diez átomos de carbono. Los aldehídos preferidos son aldehídos alifáticos divalentes, particularmente glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico y dialdehído glutárico. Especialmente preferido es el glioxal. También es posible usar mezclas de estos, preferiblemente mezclas que comprenden una fracción en masa de por lo menos 50% de glioxal, particularmente preferido, por lo menos 70% de glioxal. El glioxal se puede usar para esta invención en disolución acuosa, como un sólido anhidro que se tiene que enfriar ya que su temperatura de fusión es de 15 °C, o en forma de su dímero o trímero, opcionalmente en forma hidratada sólida como dihidratos, o en la forma de sus productos de adición con sulfitos o hidrogenosulfitos que se descomponen en condiciones ácidas.

55 Las ureas cíclicas **U** que se pueden usar según la presente invención tienen por lo menos un grupo >NH no sustituido. Estas ureas cíclicas **U** son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos que tienen un elemento de la estructura >N-CO-N< dentro de una estructura de anillo, llevando por lo menos uno de los átomos de nitrógeno un átomo de hidrógeno, siendo el número total de átomos del anillo de 5 a 7 para las ureas monocíclicas (etilenurea, 1,2-propilenurea, 1,3-propilenurea, 1,4-butilenurea o tetrametilenurea). Particularmente preferido es etilenurea. En el caso de un compuesto bicíclico, la urea es glicolurilo o acetilendiurea.

Se ha encontrado que cuando se usan ureas cíclicas purificadas en lugar de calidades disponibles comercialmente, por ejemplo, etilenurea comercial que tiene alrededor de un 96% de pureza (la fracción en masa de etilenurea en un producto disponible comercialmente es (96.0 ± 0.5)%), se mejoran tanto el color como la estabilidad del producto de

reacción con aldehídos multifuncionales. La purificación se puede realizar mediante los procedimientos habituales, tales como recristalización, extracción, adsorción y reacciones de intercambio iónico, destilación o sublimación o complejación, y preferiblemente mediante cristalización por fusión, este último procedimiento tiene las ventajas de bajo consumo de energía, alto rendimiento espacio-temporal, y consistentemente buena calidad.

- 5 También es posible añadir ácido bórico a la composición de reticulador de la presente invención que puede mejorar el color de los productos de reacción **UA** o sus disoluciones. También es posible, con buenos resultados, añadir ácido bórico en dos porciones, una porción a la urea cíclica **U** y una porción adicional al aldehído multifuncional **A**. Se ha encontrado que la cantidad óptima de ácido bórico, medida como la relación de la masa m_B de ácido bórico H_3BO_3 a la suma m_{UA} de la masa de aldehído multifuncional **A** y la masa de urea cíclica **U** es de 0.2% a 20%,
 10 preferiblemente de 0.5% a 10%, y particularmente preferida, de 1% a 5%. Combinar resinas aglutinantes con tales productos de reacción **UA** modificados con ácido bórico como reticuladores conduce a revestimientos que tienen un índice de amarilleamiento particularmente bajo y una buena retención de color. Por supuesto, también es posible añadir ácido bórico a la resina aglutinante para ser reticulada con productos de reacción **UA**, o a la mezcla de resina aglutinante y reticulador.
- 15 El procedimiento se realiza de manera tal que después de la reacción de adición de la urea cíclica **U** y el aldehído multifuncional **A** denominada etapa a),
 b) el pH se ajusta a como máximo 5.0
 c) opcionalmente, se añade una cantidad adicional de dicho alcohol alifático R^1-OH ; y opcionalmente, se añade por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo; y la eterificación se realiza en condiciones ácidas
 20 d) se añade un alcohol alifático R^2-OH adicional que tiene por lo menos un átomo de carbono más en su molécula de los que hay en R^1-OH ; opcionalmente, se añade por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo; y la eterificación se realiza en condiciones ácidas, en la que las etapas c) y/o d) se pueden repetir una o más veces.
- 25 En el procedimiento según la invención, se pueden realizar las siguientes medidas preferidas adicionales, individualmente o en cualquier combinación:
 - el aldehído multifuncional **A** se carga primero,
 - la urea cíclica **U** se carga primero,
 - se puede añadir agua al aldehído multifuncional **A**, o a la urea cíclica **U** o a su mezcla
- 30 - el pH de la mezcla del aldehído multifuncional **A** y la urea cíclica **U** se puede ajustar preferiblemente a no más de 7.5, particularmente preferible no más de 6.0, y lo más preferido, a no más de 4.5,
 - la masa de urea cíclica **U** y la masa de aldehído **A** presentes en la mezcla de reacción se eligen preferiblemente de modo que se cumpla la siguiente condición para la relación de la cantidad de sustancia $n(-CHO)$ de grupos aldehído en el aldehído multifuncional y, en el caso de mezclas de aldehídos, y la cantidad de sustancia de grupos $-CO-NH-$ en la urea cíclica **U**:
 35 - $0.8 \text{ mol/mol} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 1.40 \text{ mol/mol}$
 y particularmente preferible,
 - $1.0 \text{ mol/mol} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 1.30 \text{ mol/mol}$,
 - el alcohol alifático R^1-OH se añade preferiblemente en una cantidad tal que la relación de la cantidad de sustancia de alcohol R^1-OH , $n(R^1-OH)$ a la cantidad de sustancia de los grupos aldehído en el aldehído multifuncional **A** es de 0.6 mol/mol a 20 mol/mol,
 40 - un segundo alcohol R^2-OH se añade después de una etapa de eterificación en la que se ha usado alcohol R^1-OH ,
 - el pH durante la reacción de eterificación o alquilación es preferiblemente inferior a 5, particularmente preferible inferior a 3.0,
 45 - la eterificación se efectúa preferiblemente entre 25 °C y 100 °C, lo más preferiblemente, entre 40 °C y 45 °C,
 - el agua formada durante la eterificación, y el alcohol sin reaccionar se retiran durante o después de la eterificación, preferiblemente por destilación a presión reducida, y más preferiblemente, a una temperatura entre 50 °C y 80 °C
 - si el agua y el alcohol se retiran durante la eterificación, el alcohol se recicla preferiblemente

- después de la reacción y la retirada opcional de alcohol sin reaccionar y de agua, la mezcla de reacción se enfría preferiblemente para obtener una disolución de un producto de reacción por lo menos parcialmente eterificado de un aldehído multifuncional alifático **A** y una urea cíclica **U** y

5 - la relación de la cantidad de sustancia n (-O-R²) de grupos alcoxi -O-R² a la cantidad de sustancia n (-O-R¹) de grupos alcoxi -O-R¹ en el producto eterificado de este procedimiento se encuentra entre 0.11 mol/mol y 20 mol/mol.

Se han obtenido resultados particularmente buenos al combinar dos o más de estas realizaciones preferidas.

Si se forma un precipitado sólido o un sólido suspendido durante la reacción, esta materia sólida se separa preferiblemente por cualquiera de los procedimientos habituales, tales como centrifugación o filtración.

10 En una variante preferida adicional, en el procedimiento para preparar el producto de reacción **UA**, después de la reacción de adición de la etapa a),

b) el pH se ajusta a como máximo 5.0

c) se añade una cantidad adicional de dicho alcohol alifático R¹-OH; opcionalmente, se añade por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo; y la eterificación se realiza en condiciones ácidas

15 en el que la etapa c) se puede repetir una o más veces.

La reacción de adición de la urea cíclica **U** y el aldehído multifuncional **A** se puede realizar en condiciones neutras y básicas. La velocidad de reacción se mejora al incrementar la temperatura hasta un intervalo de 35 °C a 50 °C.

20 La reacción de adición de la urea cíclica **U** y el aldehído multifuncional **A** también se puede realizar, en una variante preferida, en presencia de por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionen con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo. Tales disolventes son preferiblemente disolventes hidrocarbonados aromáticos tales como tolueno, xileno, etilbenceno, compuestos de naftaleno alquilado, éteres y ésteres alifáticos, tales como alquiléteres de etilen- y propilen-glicoles monoméricos y oligoméricos, ésteres de ácidos alifáticos que tienen de uno a diez átomos de carbono y alcoxicanolos que tienen de tres a quince átomos de carbono tales como acetato de metoxipropilo, cetonas alifáticas que tienen de tres a doce átomos de carbono tales como metilisobutilcetona.

Una combinación particularmente preferida es glioxal reaccionado con etilenurea, y opcionalmente, glioxal o etilenurea, o ambos, mezclados con otros aldehídos multifuncionales y/u otras ureas cíclicas.

30 Se ha encontrado que la repetición de una etapa de eterificación, es decir, la adición de alcohol y la posterior eterificación después de la retirada opcional de agua y alcohol sin reaccionar incrementan el grado de eterificación. Esta repetición es particularmente preferible en el caso de que solo se use un alcohol para la eterificación. La eterificación doble, triple o múltiple, siendo seleccionado el número de repeticiones para alcanzar el grado deseado de eterificación, es por lo tanto un método preferido.

35 El producto de reacción **UA** se caracteriza por el hecho de que su grado de eterificación, medido como la relación $n(-O-R)/n(U)$ de la cantidad de sustancia $n(-O-R)$ de grupos alcoxi a la cantidad de sustancia $n(U)$ de urea cíclica **U** químicamente unida en los productos de reacción, es preferiblemente por lo menos 0.01 mol/mol, en el que la cantidad de sustancia de grupos alcoxi es igual a la cantidad de sustancia n (-O-R¹) de grupos alcoxi -O-R¹ presente en el producto eterificado, o, si están presentes grupos alcoxi -O-R², la suma de la cantidad de sustancia n (-O-R¹) de grupos alcoxi -O-R¹ y la cantidad de sustancia n (-O-R²) de grupos alcoxi -O-R² presente en el producto de reacción eterificado.

40 También se ha encontrado que los productos **UA** de reacción de más alta masa molar se pueden preparar mediante una variante del procedimiento, en la que en la etapa a), la cantidad de aldehído multifuncional **A** añadida es menos del 90% de la cantidad estequiométrica necesaria, preferiblemente entre el 20% y el 80% de la cantidad estequiométrica necesaria, y particularmente preferible, entre el 30% y el 70% de la cantidad estequiométrica necesaria, y que después de la etapa a), se añade una cantidad adicional de aldehído multifuncional **A** y reacciona con la mezcla de reacción formada en la etapa a) en la que la cantidad total de aldehído multifuncional **A** añadido se elige de tal manera que la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído $n(-CHO)$ en el aldehído multifuncional **A** y la cantidad de sustancia de grupos $n(-CO-NH)$ en la urea cíclica **U** es de 0.2 mol/mol a 4 mol/mol, y preferiblemente, de 0.8 mol/mol a 1.4 mol/mol, y particularmente preferible, de 1.0 mol/mol a 1.3 mol/mol.

50 En una variante preferida, después de una etapa de eterificación, por lo menos una parte del alcohol sin reaccionar y opcionalmente, por lo menos una parte del agua presente, y además opcionalmente, por lo menos una parte del por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo, se retira por destilación.

En una variante preferida adicional, después de una etapa de eterificación, por lo menos una parte del alcohol sin reaccionar y opcionalmente, por lo menos una parte del agua presente, y adicionalmente además, por lo menos una

parte del por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo, se retiran mediante destilación azeotrópica en la que se añade un disolvente que es inmiscible con agua de manera que forme una fase separada de una fase acuosa que contiene por lo menos una parte del agua separada por destilación, en la que la fase diferente de la fase acuosa se recicla al alambique de destilación, o de vuelta al reactor.

Los productos de reacción obtenidos de este modo se pueden combinar como composición de reticulador tanto con resinas aglutinantes a base de disolvente como a base de agua que tienen funcionalidad de hidrógeno activo (preferiblemente grupos hidroxilo o ácido carboxílico). Cuando se usan metanol o etanol, solos o en combinación, como alcohol eterificante, las composiciones de reticulador resultantes son particularmente útiles en combinación con resinas reticulables basadas en agua. El uso de alcoholes superiores tales como propanol o butanol hace que la composición de reticulador sea más compatible con resinas reticulables basadas en disolventes. Se descubrió que las composiciones de reticulador preparadas según la invención tienen una reactividad más alta y, cuando se catalizan apropiadamente, se pueden usar para curar incluso a temperatura ambiente, y que la apariencia de las películas curadas también es favorable para los reticuladores según la presente invención, en amarillez y brillo y turbidez.

Las composiciones de revestimiento se preparan mezclando el producto de reacción **UA** con una resina aglutinante polimérica que tiene átomos de hidrógeno activos, es decir, por lo menos uno de los grupos hidroxilo, grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, grupos carbamato, grupos amida, grupos imida, grupos amino, grupos imino, grupos mercaptano o grupos fosfina. La mezcla resultante que preferiblemente comprende catalizadores y, opcionalmente, aditivos adicionales, se homogeneiza y se aplica a un sustrato mediante pulverización, cepillado, revestimiento de alambre, revestimiento de cortina, revestimiento de cuchilla, revestimiento de rodillo, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.

Los catalizadores apropiados son preferiblemente catalizadores ácidos, particularmente aquellos seleccionados del grupo que consiste en ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos fosfónicos orgánicos, sulfonimidias orgánicas y ácidos de Lewis, o sales o complejos de ácidos de Lewis tales como sales de amina o complejos de éter. Los catalizadores útiles son ácido para-toluenosulfónico (pTSA), dodecibencenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA) y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA), que también se pueden bloquear con aminas volátiles. Particularmente preferidos son N-metilsulfonyl-p-toluenosulfonamida (MTSI), ácido para-toluenosulfónico (pTSA), dodecibencenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA) y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA). También se pueden usar, por supuesto, catalizadores ácidos bloqueados en los que se libera el ácido, por ejemplo, por calentamiento, tales como ésteres ácido o productos de reacción de ácidos y compuestos con función epóxido. Los catalizadores particularmente útiles son los catalizadores ácidos, tales como el ácido toluenosulfónico o el ácido dinonilnaftalenodisulfónico, que usualmente se disuelven en alcohol.

La relación de la masa de la resina aglutinante sólida a la masa de los productos de reacción **UA** es preferiblemente de 99/1 a 50/50, particularmente preferible de 95/5 a 60/40, y lo más preferido, de 90/10 a 70/30.

Se ha verificado que las composiciones de reticulador según la invención se pueden combinar con resinas aglutinantes a base de agua o de disolvente que tienen átomos de hidrógeno activo (estas resinas también se denominan colectivamente en lo sucesivo "material de hidrógeno activo") que son preferiblemente átomos de hidrógeno en funcionalidad hidroxilo o ácido carboxílico, o ambas, particularmente con resinas alquídicas con funcionalidad hidroxilo o ácido carboxílico, resinas acrílicas con funcionalidad hidroxilo o ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funcionalidad hidroxilo y resinas epoxídicas con funcionalidad hidroxilo, para generar una composición curable que se puede usar como constituyente para una composición de revestimiento.

Los materiales que contienen hidrógeno activo apropiados incluyen, por ejemplo, materiales que contienen grupos hidroxilo polifuncionales tales como polialcoholes, resinas acrílicas hidroxifuncionales que tienen funcionalidades hidroxilo laterales o terminales, resinas de poliéster hidroxifuncionales que tienen funcionalidades hidroxilo laterales o terminales, prepolímeros de poliuretano hidroxifuncionales, productos derivados de la reacción de compuestos epoxídicos con una amina, y mezclas de los mismos. Se prefieren las resinas acrílicas y de poliéster. Los ejemplos de los materiales que contienen grupos hidroxilo polifuncionales incluyen materiales disponibles comercialmente tales como la resina alquídica DURAMAC® 203-1385 (Eastman Chemical Co.); resina alquídica Beckosol® 12035 (Reichhold Chemical Co.), resina acrílica JONCRYL® 500 (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.); resina acrílica AT-400 (Rohm & Haas, Filadelfia, Pa.); resinas de poliéster CARGILL® 3000 y 5776 (Cargill, Minneapolis, Minnesota); resinas K-FLEX® XM-2302 y XM-2306 (King Industries, Norwalk, Connecticut); resina CHEMPOL® 11-1369 (Cook Composites and Polymers, Port Washington, Wis.); resina sólida de poliéster CRYLCOAT® 3494 con terminación hidroxilo (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ); resina de poliéster RUCOTE® 101 (Ruco Polymer, Hicksville, N.Y.); resinas acrílicas sólidas hidroxifuncionales JONCRYL® SCX-800-A y SCX-800-B (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.).

Los ejemplos de resinas carboxifuncionales incluyen resina sólida de poliéster terminado con carboxi CRYLCOAT® (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ). Las resinas apropiadas que contienen grupos amino, amido, carbamato o mercaptano, incluidos los grupos convertibles a las mismas, en general son bien conocidas por las personas de experiencia media en la técnica y se pueden preparar mediante métodos conocidos que incluyen la copolimerización

de un monómero funcionalizado apropiadamente con un comonomero capaz de copolimerizar con él.

Como estas composiciones de reticulador, cuando se catalizan adecuadamente, ya están activas a temperatura ambiente (de 20 °C a 25 °C), son particularmente útiles para curar revestimientos en sustratos sensibles al calor, tales como papel, cartón, textiles, cuero, madera, madera fabricada, y también plásticos. También funcionan, por supuesto, como reticuladores para las composiciones de revestimiento que se usan en sustratos tales como metales, piedra, yeso, vidrio, cerámica y hormigón que permiten temperaturas de curado más altas. La aplicación de dicha composición de reticulador en combinación con las resinas aglutinantes mencionadas anteriormente también se puede considerar cuando la temperatura de curado o el ahorro de energía son un problema. Los aditivos habituales, tales como catalizadores, antiespumantes, estabilizadores de la luz, cargas, agentes antideslizantes, agentes anticongelantes, promotores de adhesión, agentes humectantes, agentes de control de goteo y pigmentos, por supuesto, se pueden usar en composiciones de revestimiento que comprenden las composiciones de reticulador de la presente invención. Los catalizadores particularmente útiles son los catalizadores ácidos, como el ácido toluenosulfónico o el ácido dinonilnaftalenodisulfónico, que usualmente se disuelven en alcohol. Las composiciones curables de esta invención se pueden emplear preferiblemente como revestimientos en las áreas generales de revestimientos tales como fabricación de equipo original (OEM) que incluye revestimientos del automóvil, revestimientos industriales generales que incluyen revestimientos de mantenimiento industrial, revestimientos arquitectónicos, revestimientos para equipos agrícolas y de construcción (ACE), revestimientos en polvo, revestimientos de bobinas, revestimientos de latas, revestimientos de madera y revestimientos de acabado del automóvil de curado a baja temperatura. Son utilizables como revestimientos para cables, electrodomésticos, piezas de automóviles, muebles, tuberías, maquinaria y similares. Las superficies apropiadas incluyen metales tales como acero y aluminio, plásticos que incluyen termoplásticos y termoendurecibles, textiles, madera, cerámica y vidrio. También se pueden usar en aplicaciones electrónicas, incluidos revestimientos para placas de circuito metalizadas, superficies de semiconductores, pantallas y envases para circuitos electrónicos.

Este rendimiento favorable no se podría haber esperado de la elección de los parámetros según la invención para los productos de reacción por lo menos parcialmente eterificados de aldehidos multifuncionales **A** y ureas cíclicas **U**.

También es posible usar los productos de reacción **UA** como reticulador para sustratos seleccionados del grupo que consiste en papel, textiles, madera, madera fabricada, cuero o materiales celulósicos, que comprende mezclar por lo menos uno de los catalizadores, cargas, agentes humectantes, disolventes y diluyentes, con el producto de reacción **UA** para formar una composición de reticulador y aplicar la composición de reticulador al sustrato.

Otras variantes preferidas de esta invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin pretender limitarla. Todas las concentraciones (resistencias) y las relaciones indicadas en "%" son fracciones en masa (relación de la masa m_B de una sustancia específica B, dividida entre la masa m de la mezcla, en el caso de una concentración, o entre la masa m_D de la segunda sustancia D, en el caso de una relación). El número de ácido se define, según la DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación de esa masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra bajo examen, y la masa m_B de esta muestra, o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una disolución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g". El número de hidroxilo se define según la DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación de la masa de hidróxido de potasio m_{KOH} que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra, y la masa m_B de esa muestra (masa de sólidos en la muestra para disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g". Las viscosidades dinámicas se midieron en la escala de Gardner-Holt y se convirtieron en unidades SI (mPa.s). GO representa glioxal y UE etilenurea. n es el símbolo para la cantidad física "cantidad de sustancia" con la unidad SI "mol". M es el símbolo de la cantidad física "masa molar" con la unidad SI "kg/mol".

Los análisis de ^{13}C -RMN se han realizado con un espectrómetro de RMN Avance II 400 de Bruker-Oxford con una sonda de 100 mm. Las muestras se prepararon diluyendo los productos de reacción con aproximadamente la misma masa de dimetilsulfóxido- d_6 .

La medida de la masa molar de los productos de reacción **UA** se realizó mediante HPSEC, o cromatografía de permeación de gel, usando tetrahidrofurano como disolvente, a una concentración de muestra de 1 g/100 ml, un flujo de 1.0 ml/min, una temperatura de columna de 40 °C y detección refractométrica, usando un conjunto de columnas rellenas de bolas de poliestireno reticulado que tienen un diámetro de partícula de 5 μ m, con tamaños de poro de 100 nm (1 \times), 50 nm (2 \times) y 10 nm (3 \times), proporcionando un intervalo de medida de 100 g/mol a 50 kg/mol, para calibración con patrones de poliestireno. La recogida y análisis de datos se realizó con un software proporcionado por el sistema WinGPC de Polymer Standards Service.

Ejemplo 1 (comparativo). Resina 2-imidazolidinona-etanodial en agua

Se cargaron 210 g (1.45 mol) de una disolución acuosa de glioxal con una fracción en masa de sólidos del 40% en un recipiente de reacción de 0.5 l bajo una purga de nitrógeno. Se añadieron 115 g (1.19 mol) de etilenurea hemihidrato, se observó que el pH era 3.0. La temperatura de reacción se elevó a (50 \pm 5) °C. En menos de treinta minutos, se formó una masa de reacción muy viscosa que se encontró que era prácticamente insoluble en agua y

otros disolventes.

Ejemplo 2 (comparativo). Resina de éter mixto metílico y butílico de 2-imidazolidinona-etanodial

Se preparó una resina de éter mixto mediante el siguiente procedimiento:

5 Se cargaron 210 g (1.45 moles) de una disolución acuosa de glicoxal con una fracción en masa de sólidos del 40% en un recipiente de reacción de 2 l bajo una purga de nitrógeno. Se añadieron a continuación 448 g (14.0 mol) de metanol. A continuación, se añadieron 115 g (1.19 mol) de etilenurea hemihidrato. El pH se ajustó a 3.0 con disolución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una fracción en masa de sólidos del 25%. La temperatura de reacción se elevó a (48 ± 3) °C y se mantuvo durante cuatro horas bajo agitación. Al cabo de cuatro horas, el pH se ajustó a 7.0 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio que tenía una fracción en masa de sólidos del 25%. El exceso de metanol y agua se retiró lentamente a la temperatura de reacción y a presión reducida de 80 kPa disminuyendo linealmente a 29 kPa (600 mm de Hg en rampa hasta 220 mm de Hg) hasta que una fracción de masa de aproximadamente 36% a 40% de la masa de reacción total se había retirado. Se añadieron 75 g (1 mol) de n-butanol a la mezcla de reacción, la temperatura de reacción se elevó (55 ± 5) °C y la retirada del exceso de metanol y agua continuó a presión reducida de 24 kPa disminuyendo linealmente a 6.7 kPa (180 mm de Hg en rampa hasta 50 mm de Hg) hasta obtener una fracción en masa de sólidos del 60%. La disolución de producto resultante se filtró. Se determinó que la viscosidad era de 820 mPa.s. El grado de eterificación de la disolución de reticulador amarilla resultante (316 g) se determinó mediante ^{13}C -RMN como $n(\text{-O-alkilo})/n(\text{UE}) = 1.49$ mol/mol; "UE" representa etilenurea, y la masa molar por HPSEC como $M_w = 1793$ g/mol, en la que M_w representa la masa molar promedio en peso. La fracción del área en el gráfico de la diferencia del número de refracción versus el volumen de elución comúnmente proporcionada en un análisis de exclusión de tamaño de alto rendimiento (también conocido como cromatografía de permeación de gel) del intervalo de masa molar baja (por debajo de una masa molar de 1 kg/mol) era del 46%. La relación de la cantidad de sustancia de grupos n-butoxi a la cantidad de sustancia de grupos metoxi en los productos de reacción era de 0.51 mol/mol.

25 Este producto de éter mixto cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento de superficie curadas con calor y al ambiente dio como resultado películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticuladores y estabilidad de formulación superior.

Ejemplo 3 (comparativo). Resina de monoéter de éter etílico de 2-imidazolidinona-etanodial

Se preparó una resina de monoéter por el siguiente procedimiento:

30 El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió usando etanol en lugar de metanol y n-butanol. La disolución del producto resultante se filtró. El producto era una resina viscosa transparente con una fracción en masa de sólidos de alrededor del 65%. El grado de eterificación se determinó por ^{13}C -RMN como $n(\text{-O-alkilo})/n(\text{UE}) = 1.57$ mol/mol; y la masa molar por HPSEC como $M_w = 1570$ g/mol.

35 Este producto de monoéter del ejemplo 3, cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento de superficies curadas con calor y al ambiente, dio como resultado películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias en composiciones de revestimiento basadas en disolvente con estabilidad de formulación superior. Se demostró además que este producto también se puede usar como reticulador con polímero acrílico basado en agua, que da como resultado revestimientos con buena apariencia y rendimiento satisfactorio.

Ejemplo 4. Resina de éter mixto metílico y butílico de 2-imidazolidinona-etanodial

40 Se preparó una resina de éter mixto según el procedimiento de la invención repitiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero añadiendo un catalizador base, bicarbonato de sodio sólido después de la carga de glicoxal y alcohol, efectuando la reacción en condiciones básicas a un pH de 7 a 7.5 para efectuar la condensación inicial en presencia de alcohol, seguido de eterificación catalizada por ácido.

45 Se cargaron 190 g (1.31 mol) de una disolución acuosa de glicoxal con una fracción en masa de sólidos del 40% en un recipiente de reacción de 2 l bajo una purga de nitrógeno. Se añadieron 226 g (7.05 mol) de metanol y 522 g (7.05 mol) de n-butanol. El pH se ajustó a de 7 a 7.5 mediante la adición de bicarbonato de sodio sólido. Se añadieron 115 g (1.19 mol) de etilenurea hemihidrato. La temperatura de reacción se elevó a (40 ± 3) °C y se mantuvo durante dos horas bajo agitación. El pH se ajustó a 3.0 mediante la adición de una disolución acuosa de ácido sulfúrico con una fracción en masa de sólidos del 25%. La temperatura de reacción se elevó a (48 ± 3) °C y se mantuvo durante cuatro horas bajo agitación. Al cabo de cuatro horas, el pH se ajustó a 7.0 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio con una fracción en masa de sólidos del 25%. El exceso de alcohol y agua se retiró lentamente a la temperatura de reacción y a presión reducida de 80 kPa disminuyendo linealmente hasta 29 kPa (desde 600 mm de Hg en rampa hasta 220 mm de Hg) hasta que se retiró una fracción en masa del 38% de la masa de reacción total. Se añadieron 100 g (1.35 mol) de n-butanol a la mezcla de reacción, la temperatura de reacción se elevó a (60 ± 5) °C y se continuó la retirada del exceso de metanol y agua a presión reducida de 24 kPa disminuyendo linealmente hasta 6.7 kPa (desde 180 mm de Hg en rampa hasta 50 mm de Hg) hasta obtener una fracción en masa de sólidos del 63%. La disolución del producto resultante se filtró. Se determinó

que la viscosidad era 1400 mPa.s. El grado de eterificación de la disolución de reticulador amarilla resultante (268 g) se determinó mediante ^{13}C -RMN como $n(-\text{O-alquilo})/n(\text{UE}) = 1.66$ mol/mol; y la masa molar mediante HPSEC como $M_w = 2971$ g/mol. La fracción del área en el gráfico de la diferencia del número de refracción versus el volumen de elución comúnmente proporcionada en un análisis de exclusión por tamaño de alto rendimiento (también conocido como cromatografía de permeación de gel) del intervalo de masa molar baja (por debajo de una masa molar de 1 kg/mol) era del 25%. La relación de la cantidad de sustancia de grupos n-butoxi a la cantidad de sustancia de grupos metoxi en los productos de reacción era de 0.78 mol/mol.

Este producto de éter mixto cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento de superficie curadas con calor y al ambiente dio como resultado películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticuladores y estabilidad de formulación superior.

Ejemplo 5. Resina de éter mixto metílico y butílico de 2-imidazolidinona-etanodial

Se preparó una resina de éter mixto según el procedimiento de la invención repitiendo el procedimiento del Ejemplo 2 sin añadir ningún catalizador ácido o base, siguiendo la carga de glioxal y alcohol realizando la reacción al pH natural de la mezcla (pH que varía entre 3.8 y 5.0 en varias realizaciones de este experimento) para efectuar la condensación inicial en presencia de alcohol, seguido de la eterificación catalizada por ácido.

Se obtuvo un producto de éter mixto con una fracción en masa de sólidos del 60%. La disolución del producto resultante se filtró. Se determinó que su viscosidad era de 1024 mPa.s. El grado de eterificación de la disolución de reticulador amarilla resultante (353 g) se determinó mediante ^{13}C -RMN como $n(-\text{O-alquilo})/n(\text{UE}) = 1.25$ mol/mol; y su masa molar mediante HPSEC como $M_w = 757$ g/mol. La relación de la cantidad de sustancia de grupos n-butoxi a la cantidad de sustancia de grupos metoxi en los productos de reacción era de 0.81 mol/mol.

Este producto de éter mixto cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento de superficie curadas con calor y al ambiente dio como resultado películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticuladores y estabilidad de formulación superior.

Ejemplo 6. Resina de éter monobutílico de 2-imidazolidinona-etanodial

Se preparó una resina de éter mixto según el procedimiento de la invención repitiendo el procedimiento del Ejemplo 2 sin añadir ningún catalizador ácido o base, después de la carga de glioxal y alcohol realizando la reacción al pH natural de la mezcla (pH que varía entre 3.8 y 5.0 en varias realizaciones de este experimento) para efectuar la condensación inicial en presencia de alcohol, seguido de la eterificación catalizada por ácido.

Se obtuvo un producto de éter mixto con una fracción en masa de sólidos del 60%. La disolución de producto resultante se filtró. Se determinó que su viscosidad era de 250 mPa.s. El grado de eterificación de la disolución de reticulador amarilla resultante (353 g) se determinó mediante ^{13}C -RMN como $n(-\text{O-alquilo})/n(\text{UE}) = 1.62$ mol/mol; y su masa molar mediante HPSEC como $M_w = 1099$ g/mol.

Este producto de éter mixto cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento de superficie curadas con calor y al ambiente dio como resultado películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticuladores y estabilidad de formulación superior.

Ejemplo 7 (comparativo). Preparación de composiciones de revestimiento

Se cargaron 52.5 g de una resina alquídica de aceite corto (BECKOSOL® 12035, que tiene una fracción en masa de sólidos del 60%, disuelta en xileno, un número de ácido de 12 mg/g y un número de hidroxilo de 155 mg/g) basada en aceite de coco en un recipiente equipado con un dispositivo de mezcla apropiado, seguido de la adición de 22,4 g de acetato de butilo como disolvente y 2,25 g de una disolución de catalizador (ácido para-toluenosulfónico "pTSA" disuelto en isopropanol, al 40% de fuerza). Se añadieron 22.0 g del reticulador del Ejemplo 2 junto con 0.9 g de metoxipropanol como disolvente adicional y se agitó para proporcionar una formulación de revestimiento con una fracción en masa de sólidos del 45% y una relación de masa total de aglutinante a reticulador de 70/30. La formulación de la pintura era estable durante más de cuarenta y ocho horas.

Se prepararon películas aplicando esta composición de revestimiento a la superficie de paneles de vidrio limpios de 101.6 mm × 152,4 mm (4 "x 6") y a la superficie de tarjetas Leneta blancas, usando una barra de revestimiento de alambre enrollado # 65 para extender la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. Los paneles revestidos se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante veinticuatro horas en condiciones ambientales (de 20 °C a 25 °C), o se curaron durante cinco minutos a 65 °C, y las propiedades de la película se midieron veinticuatro horas después. La dureza de la película se midió usando un medidor de dureza de péndulo Gardner BYK como dureza König (tiempo de amortiguación en segundos) y resistencia MEK por número de frotamientos dobles hasta el deterioro y hasta el fallo (> 50% de la película de pintura se retira), el ensayo se detiene después de 200 frotamientos sin daño.

La película tenía una buena apariencia, una dureza (después de veinticuatro horas de secado) en el ensayo de König de 131 s (curada a temperatura ambiente) y 109 s (curada durante cinco minutos a 65 °C).

Ejemplo 8. Purificación de etilenurea

5 Se cargaron 401.6 g (4.66 mol) de etilenurea anhidra disponible comercialmente de 96% de pureza en un matraz que contenía 700 g de etanol 2B (etanol desnaturalizado con la adición de tolueno en una fracción en masa de 0.5%, que contenía además una fracción en masa de 7.5% de agua) con agitación. La suspensión resultante se calentó a continuación a 70 °C y se mantuvo hasta que la mayoría de la etilenurea se había disuelto. La disolución de etilenurea etanólica caliente se filtró a continuación a través de un cono de filtro de papel estriado Whatman 2V de porosidad media. El filtrado se dejó enfriar lentamente durante 45 minutos y a continuación se colocó en un baño de hielo/agua durante dos horas. Los cristales blancos precipitados resultantes se recogieron usando un embudo Buchner de vidrio fritado a presión reducida. Se obtuvieron 326 g de cristales húmedos que subsecuentemente se lavaron con una porción de etanol frío (0 °C), y a continuación se secaron en horno de aire a 59 °C durante tres horas para obtener un rendimiento final de 298 g de cristales incoloros de etilenurea de aproximadamente 99.4% de pureza, según lo verificado por cromatografía de líquidos de alta presión.

15 Ejemplo 9. Producto de reacción de grado comercial de etilenurea, glioxal y metanol

Se preparó una resina según la invención mediante el siguiente procedimiento:

Se cargaron 72.3 g (0.498 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto del 40%) y 125 g (3.9 mol) de metanol en un recipiente de reacción bajo una purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6.1 con disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con una fracción en masa de sólidos del 6%). Se añadieron 43 g (0.5 mol) de etilenurea anhidra disponible comercialmente (2-imidazolidinona, sólida, 96% de pureza), y la mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 50 °C y 55 °C y se mantuvo durante noventa minutos con agitación. Al cabo de noventa minutos, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el pH de la disolución de reacción se ajustó a alrededor de 2.9 mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado (con una fracción en masa de soluto de 98%) y la temperatura de reacción se elevó a continuación y se mantuvo a (55 ± 4) °C durante dos horas. Al cabo de dos horas de metilación, la mezcla de reacción se enfrió nuevamente a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 7.4 mediante la adición de disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con una fracción en masa de sólidos del 6%) para dar la resina del producto final. El color Hazen (determinado según la DIN-ISO 6271) era 168.

Ejemplo 10. Producto de reacción de etilenurea purificada, glioxal y metanol

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando la etilenurea al 99,4% purificada del ejemplo 8 en lugar de la etilenurea de grado comercial al 96%. Se obtuvo un producto que tenía un color Hazen (determinado según la DIN-ISO 6271) de 37.

Ejemplo 11 (comparativo). Preparación de composiciones de revestimiento basadas en agua

35 Una composición formadora de película transparente que usa una emulsión basada en agua de una resina acrílica que tiene una fracción en masa de sólidos de 50% de sólidos y una cantidad específica de sustancia de grupos hidroxilo $n(\text{OH})/m(\text{resina})$ de 0.731 mol/kg se preparó mezclando los siguientes ingredientes: se añadieron 21.9 g del reticulador del Ejemplo 3 a 63 gramos de la emulsión acrílica y se mezclaron. A continuación, se añadieron 0.9 g de metoxipropanol a la mezcla y se mezclaron. Finalmente, se añadieron y mezclaron 4.5 g de una disolución de pTSA como se usa en el Ejemplo 7 y 9.7 g de agua para proporcionar una formulación de revestimiento con una fracción en masa de sólidos del 45% y una relación de masa total de aglutinante a reticulador de 70/30.

40 Se prepararon películas aplicando la composición de revestimiento preparada de este modo a la superficie de paneles de acero con fosfato hierro (101.6 mm × 304.8 mm; 4 "x 12") y paneles de vidrio (76.2 mm × 152,8 mm; 3 "x6") usando una barra revestimiento de alambre enrollado # 52 para extender la composición de revestimiento dando como resultado una película de grosor uniforme. El panel revestido se dejó evaporar a temperatura ambiente (de 20 °C a 25 °C) durante quince minutos. Los revestimientos se dejaron curar veinticuatro horas en condiciones ambientales (de 20 °C a 25 °C), o se curaron durante cinco minutos a 65 °C, y se midieron veinticuatro horas más tarde. Se obtuvieron películas transparentes con buena apariencia y un grosor de película seca de 45.7 im (1.8 mils). La dureza de la película según König (ASTM D 4366 = DIN EN ISO 1522) se midió usando un medidor de dureza de péndulo Gardner de BYK, y la resistencia MEK se determinó contando el número de frotamientos dobles hasta el deterioro y fallo (más del 50% de la capa de revestimiento retirada), el ensayo se detiene después de 200 frotamientos sin daño. También se obtuvieron películas de pintura curada con buen rendimiento a baja temperatura de curado.

50 Se midieron los siguientes valores:

Curada a	ambiente (20 °C ... 25 °C), 24 h	65 °C, 5 min
Dureza König	105 s	96 s
Resistencia MEK (número de frotamientos dobles)	200	200

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto de reacción **UA** de por lo menos un aldehído multifuncional **A** con por lo menos una urea cíclica **U**, por
- 5 a) mezclar por lo menos un aldehído multifuncional **A** con por lo menos una urea cíclica **U** en presencia de por lo menos un alcohol R^1-OH a una temperatura de entre 35 °C y 50 °C para efectuar una reacción de adición, opcionalmente, en presencia de por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que pueden reaccionar con grupos aldehído, grupos $-CO-NH-$, o grupos hidroxilo,
- 10 para obtener una disolución de un producto **UA**, en el que R^1 se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a doce átomos de carbono que pueden estar interrumpidos por uno o más de $-O-$, $-NR''-$, $-S-$, en la que R'' representa H, o un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, con la condición de que no pueden estar inmediatamente adyacentes dos átomos de $-O-$ o dos átomos de $-S-$, **caracterizado por el hecho de que** la urea cíclica **U** se selecciona del grupo que consiste en etilenurea, 1,3-propilenurea, 1,2-propilenurea, 1,4-butilenurea y glicolurilo, en el que la reacción de adición se realiza en un intervalo de pH de más de 7.5 o en un intervalo de pH de 4.5 a 7.5, y en el que después de la reacción de adición de la etapa a),
- 15 a),
- b) el pH se ajusta a como máximo 5.0
- c) opcionalmente, añadir una cantidad adicional de dicho alcohol alifático R^1-OH ; y opcionalmente, añadir por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos $-CO-NH-$ o grupos hidroxilo; y eterificar en condiciones ácidas
- 20 d) añadir un alcohol alifático adicional R^2-OH que tiene por lo menos un átomo de carbono más en su molécula de los que hay en R^1-OH ; opcionalmente, añadir por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos $-CO-NH-$ o grupos hidroxilo; y eterificar en condiciones ácidas.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las etapas c) y/o d) se pueden repetir una o más veces.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de la cantidad de sustancia n ($-O-R^2$) de grupos alcoxi $-O-R^2$ a la cantidad de sustancia n ($-O-R^1$) de grupos alcoxi $-O-R^1$ en el producto eterificado del procedimiento de la reivindicación 1 está entre 0.11 mol/mol y 20 mol/mol.
- 25 4. El procedimiento de una o más de las reivindicaciones 1, en el que después de la reacción de adición de la etapa a),
- b) el pH se ajusta a como máximo 5.0
- 30 c) añadir una cantidad adicional de dicho alcohol alifático R^1-OH ; opcionalmente, añadir por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo; y eterificar en condiciones ácidas
- en el que la etapa c) se puede repetir una o más veces.
5. El procedimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** en la etapa a), la cantidad de aldehído multifuncional **A** añadida está entre 20% y 80% de la cantidad estequiométrica necesaria, y de que después de la etapa a), se añade una cantidad adicional de aldehído multifuncional **A** y se hace reaccionar con la mezcla de reacción formada en la etapa a) en el que la cantidad total de aldehído multifuncional **A** añadido se elige de tal manera que la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído $n(-CHO)$ en el aldehído multifuncional **A** y la cantidad de sustancia de grupos $n(-CO-NH)$ en la urea cíclica **U** es de 0.2 mol/mol a 4 mol/mol.
- 40 6. El procedimiento de una o más de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado por el hecho de que** después de una etapa de eterificación, por lo menos una parte del alcohol sin reaccionar y opcionalmente, por lo menos una parte del agua presente, y además opcionalmente, por lo menos una parte del por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos $-CO-NH-$, o grupos hidroxilo, se retira por destilación.
- 45 7. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que después de una etapa de eterificación, por lo menos una parte del alcohol sin reaccionar y opcionalmente, por lo menos una parte del agua presente, y además opcionalmente, por lo menos una parte del por lo menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionan con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo, se retira mediante destilación azeotrópica, en el que se añade un disolvente que es inmiscible con agua de manera que forme una fase separada de una fase acuosa que contiene
- 50 por lo menos una parte del agua separada por destilación, en el que la fase diferente de la fase acuosa se recicla al alambique de destilación o al reactor.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que** se usa urea cíclica purificada **U**.

9. El producto de reacción **UA** preparado por el procedimiento de por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El producto de reacción **UA** de la reivindicación 9, **caracterizado por el hecho de que** su grado de eterificación, medido como la relación $n(-O-R)/n(U)$ de la cantidad de sustancia $n(-O-R)$ de grupos alcoxi a la cantidad de sustancia $n(U)$ de urea cíclica **U** químicamente unidos en los productos de reacción, es por lo menos 0.01 mol/mol, en el que la cantidad de sustancia de grupos alcoxi es igual a la cantidad de sustancia $n(-O-R^1)$ de grupos alcoxi $-O-R^1$ presente en el producto eterificado, o, si están presentes grupos alcoxi $-O-R^2$, la suma de la cantidad de sustancia $n(-O-R^1)$ de grupos alcoxi $-O-R^1$ y la cantidad de sustancia $n(-O-R^2)$ de grupos alcoxi $-O-R^2$ presente en el producto de reacción eterificado.
- 5 11. El producto de reacción **UA** de la reivindicación 9 o de la reivindicación 10, **caracterizado por el hecho de que** el aldehído **A** es glioxal o una mezcla que comprende glioxal.
- 10 12. El producto de reacción **UA** de una o más de las reivindicaciones 9, 10 y 11, **caracterizado por el hecho de que** la urea cíclica **U** es etilénrea o una mezcla que comprende etilénrea.
13. Un método de uso del producto de reacción **UA** de una o más de las reivindicaciones 9, 10, 11 y 12 como reticulador para sustratos seleccionados del grupo que consiste en papel, textiles, madera, madera fabricada, cuero y materiales celulósicos, que comprende mezclar por lo menos uno de catalizadores, cargas, agentes de humectación, disolventes y diluyentes con el producto de reacción **UA** para formar una composición de reticulador y aplicar la composición de reticulador al sustrato.
- 15 14. Un método de uso del producto de reacción **UA** de una o más de las reivindicaciones 9, 10, 11 y 12 como reticulador en composiciones de revestimiento, que comprende mezclar dicho producto de reacción **UA** con una resina aglutinante que tiene por lo menos uno de los grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales amida, grupos funcionales imida, grupos funcionales mercaptano y grupos funcionales fosfina, homogeneizar y aplicar la mezcla homogeneizada a un sustrato mediante pulverización, cepillado, revestimiento de alambre, revestimiento de cortina, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.
- 20 15. El método de la reivindicación 14, en el que por lo menos uno de agua, un disolvente orgánico, un catalizador, un pigmento, un estabilizador de la luz, un antiespumante, un agente nivelador, un agente humectante, un agente espesante, un agente antisedimentación, un agente antidescascarillador y un conservante, se añade a la mezcla del producto de reacción **UA** y la resina aglutinante.
- 25 16. El método de las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado por el hecho de que** el sustrato se selecciona del grupo que consiste en plásticos, materiales de composite plástico, termoplásticos, plásticos termoendurecibles, vidrio, cerámica, madera, madera fabricada, cuero, textiles, papel, cartón, yeso, hormigón, piedra, superficies semiconductoras y metales.
- 30 17. El método de uso de por lo menos una de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende añadir ácido bórico al producto de reacción **UA**, o a por lo menos uno de la urea cíclica **U** y el aldehído multifuncional **A**, o a la resina aglutinante, o tanto al producto de reacción **UA** como a la resina aglutinante, o a su mezcla.
- 35 18. Una composición de materia que comprende el producto de reacción **UA** de la reivindicación 9 y por lo menos una resina aglutinante que tiene por lo menos uno de los grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales amida, grupos funcionales imida, grupos funcionales mercaptano y grupos funcionales fosfina.