

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 878**

51 Int. Cl.:
C08G 14/08 (2006.01)
C09D 161/34 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
C08L 61/26 (2006.01)
C08L 61/32 (2006.01)
C09D 161/26 (2006.01)
C09D 161/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08857154 .2**
96 Fecha de presentación: **05.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2220152**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una composición reticuladora**

30 Prioridad:
06.12.2007 US 992909 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
CYTEC TECHNOLOGY CORP. (100.0%)
300 DELAWARE AVENUE, SUITE 903
WILMINGTON, DELAWARE 19801, US

72 Inventor/es:
FLOOD, LAWRENCE, A. y
LAWLESS, BARRY, A.

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 389 878 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 una composición reticuladora

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición reticuladora. También se refiere a una composición de recubrimiento que comprende la composición reticuladora preparada por dicho procedimiento y a un método de uso de dicha composición de recubrimiento para proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato.

Antecedentes de la invención

Se usan recubrimientos industriales para proteger la superficie de un sustrato contra el deterioro ocasionado por la acción de la luz, la humedad, el desgaste, el oxígeno atmosférico y otros productos químicos y para impartir el aspecto deseado tal como color, brillo y estructura superficial. En muchos casos, tales recubrimientos se basan en polímeros orgánicos que muestran buena adhesión al sustrato y forman una película sin defectos tales como poros o ampollas. La formación de películas, también referida como secado, es la transición de la composición de recubrimiento aplicada al estado sólido. La película sólida se puede formar a partir de una disolución por eliminación de disolvente o a partir de una dispersión por eliminación del agente dispersante o a partir de una masa fundida por enfriamiento. En este caso, y si no tiene lugar ninguna reacción química, esto se refiere como "secado físico". En el denominado secado químico, las reacciones químicas tienen lugar durante la formación de película que conduce a macromoléculas reticuladas. Tal reticulación puede ser ocasionada por reacción química de moléculas de baja masa molar, oligómeros o macromoléculas entre sí, tal como reacciones de adición o de condensación o polimerización inducida por radiación o inducida de manera térmica o por la acción de moléculas polifuncionales añadidas, los denominados reticuladores, que reaccionan con grupos funcionales de polímeros normalmente referidos como resinas aglutinantes.

Una clase conocida de reticuladores usados junto con resinas aglutinantes con grupos reactivos que contienen hidrógeno activo, tales como grupos hidroxilo y carboxilo, son las denominadas aminorresinas, aductos de formaldehído y triazinas tales como melamina, que normalmente están al menos parcialmente eterificadas con alcoholes inferiores tales como metanol y n- o isobutanol. Estos reticuladores experimentan la desventaja de que el formaldehído, entre otras cosas, es liberado durante la reacción de curado o de reticulación. La emisión de formaldehído es indeseable desde el punto de vista medioambiental. Adicionalmente, estas aminorresinas requieren temperaturas típicamente de al menos 80°C para actuar como reticuladores. El calentamiento a temperaturas tan elevadas exige mucho tiempo.

En la patente internacional WO 97/011 119, se han descrito reticuladores sin formaldehído que son productos de reacción de 2,2-dialcoxietanal, un alcohol y un aminocompuesto que tiene al menos dos grupos >NH, que se seleccionan del grupo que consiste en amino-1,3,5-triazinas, glicolurilos y oligómeros de los mismos. La patente europea EP 0 381 905 A1 se refiere a resinas de aminoplast solubles en agua que proceden de urea, N,N'-dimetilurea, etilenurea o 4,5-dihidroxi-etilenurea y una mezcla de glioxal y su monoacetal.

Es un objeto de esta invención, por lo tanto, proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de una composición reticuladora que no libere formaldehído en el curado y que inicie el curado a temperatura normal o temperatura sólo ligeramente aumentada, preferiblemente no en exceso de 80°C.

Sumario de la invención

50 Este objeto se ha conseguido mediante un procedimiento mejorado para la preparación de una composición reticuladora basada en productos de reacción de ureas cíclicas y aldehídos multifuncionales con al menos dos grupos aldehído

$$- C=O$$

$$|$$

$$H$$

o, abreviado, CHO.

55 Tales composiciones reticuladoras se han descrito en la patente de EE.UU. 4.284.758. Se describen en la misma productos de reacción que se fabrican haciendo reaccionar etilenurea (2-imidazolidinona) con glioxal y eterificando opcionalmente el aducto con metanol. Aunque el aducto no eterificado ya había gelificado después de almacenamiento durante una semana, el aducto eterificado mostró un aumento de viscosidad de aproximadamente 4,6 veces en el almacenamiento durante diez semanas a 48°C. Estos aductos eterificados se usaron para aumentar la resistencia y la estabilidad de los materiales textiles.

En las investigaciones que han conducido a la presente invención, se ha encontrado que las composiciones de recubrimiento que comprenden resinas que contienen hidrógeno activo, tales como resinas alquídicas, acrílicas, de uretano o epoxídicas, con funciones hidroxilo, se pueden curar con tales reticuladores incluso a temperatura normal. Sin embargo, se encontró que el aspecto de los recubrimientos resultantes no era satisfactorio y el recubrimiento mostró una estabilidad insuficiente frente a los disolventes y tenían tendencia al amarilleamiento.

En experimentos adicionales realizados, se ha encontrado, sorprendentemente, que otra secuencia de reacción, es decir, primero mezclar y hacer reaccionar al menos parcialmente el componente aldehído con un alcohol y hacer reaccionar después esta mezcla con una urea cíclica que se puede preformar o formar in situ, ha conducido a composiciones reticuladoras que no presentaron dichas desventajas: estas composiciones reticuladoras no desprenden formaldehído ya que están basadas en aldehídos diferentes de formaldehído, han conducido a curar rápido a temperatura normal como se pone de manifiesto por el desarrollo de dureza y han conducido a recubrimientos con alto brillo y bajo amarilleamiento y buena resistencia química.

Es un objeto de la invención proporcionar una composición reticuladora mejorada para resinas aglutinantes con funcionalidad de hidrógeno activo y que no desprenda formaldehído en el curado, que presente curado rápido a temperatura normal y que conduzca a recubrimientos con alto brillo y bajo amarilleamiento y buena resistencia química.

Es un objeto además de la invención proporcionar un procedimiento para fabricar tal composición reticuladora mejorada.

Es otro objeto más de la invención proporcionar una combinación de resinas aglutinantes con funciones hidrógeno activo y una composición reticuladora que cure a temperatura normal sin desprendimiento de formaldehído y que conduzca a propiedades mejoradas de la película de pintura tales como mayor dureza, mejor estabilidad química, mayor brillo y menor amarilleamiento.

Estos objetos se han conseguido por un procedimiento para la preparación de una composición reticuladora, que comprende las etapas de:

- proporcionar una mezcla de un alcohol A alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 10 átomos de carbono, con al menos un aldehído C multifuncional que tiene al menos dos grupos aldehído -CHO para formar una mezcla AC,

- calentar la mezcla AC para convertir al menos una parte del aldehído C multifuncional en su hemiacetal o en su acetal para formar una mezcla (AC)',

- añadir a la mezcla (AC)' al menos una urea cíclica U, urea cíclica U que se selecciona del grupo que consiste en etilenurea, 1,3-propilenurea y 1,4-butilenurea y puede estar sustituida por grupos alquilo en los átomos C o N, o ambos, o por grupos alcoxi sobre los átomos de C del anillo y tiene al menos un grupo >NH no sustituido y hacer reaccionar la mezcla así obtenida para formar un enlace químico entre el átomo de nitrógeno de al menos un grupo >NH no sustituido de al menos una urea cíclica U y el átomo de carbono de al menos un grupo aldehído -CHO del aldehído C multifuncional y hacer reaccionar el producto de reacción obtenido con un alcohol A' alifático con un grupo hidroxilo y de 1 a 10 átomos de carbono, según lo cual al menos una parte de los grupos hidroxilo de dicho alcohol A' se convierten en grupos éter.

Ni que decir tiene que incluso haciendo reaccionar el aldehído C a su hemiacetal o a su acetal, el átomo de carbono del grupo aldehído queda igual, por lo tanto es equivalente a decir "el átomo de carbono de al menos un grupo aldehído -CHO del aldehído C multifuncional" y "el átomo de carbono de al menos un grupo aldehído -CHO del aldehído C multifuncional, grupo aldehído que se convierte en un grupo hemiacetal o grupo acetal por reacción con el alcohol A".

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los alcoholes A alifáticos útiles para la invención tienen al menos un grupo hidroxilo y de uno a diez átomos de carbono. Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferiblemente lineales o ramificados, y preferiblemente tienen de uno a ocho átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n- e iso-propanol y los butanoles isómeros, en particular n-butanol e iso-butanol, n-hexanol o 2-etilhexanol. Los alcoholes polihídricos que se pueden usar, solos o en mezcla con alcoholes monohídricos, incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 1,2- y 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetiloletano y trimetilopropano, pentaeritritol, diglicerol, ditrimetiloletano y ditrimetilopropano, manitol y sorbitol. También es posible emplear mezclas de los alcoholes monohídricos, tales como una mezcla de metanol e iso-butanol o mezclas de dichos alcoholes polihídricos entre sí o mezclas de los mismos con alcoholes monohídricos.

Los aldehídos C multifuncionales tienen al menos dos grupos aldehído y son preferiblemente alifáticos por naturaleza.

Son aldehídos preferidos glioxal, dialdehído succínico y glutardialdehído. También es posible usar mezclas de éstos.

Las ureas cíclicas U que se pueden usar según la presente invención tienen al menos un grupo >NH amídico no sustituido. Estas ureas cíclicas U son compuestos cicloalifáticos con un elemento de la estructura -NH-CO-NH- dentro de una estructura de anillo, siendo el número total de átomos de anillo de 5 a 7 (etilenurea, 1,3-propilenurea, 1,4-butilenurea o tetrametilenurea). Estas ureas cíclicas pueden estar sustituidas, preferiblemente por grupos alquilo en los átomos de N o C, o ambos, o por grupos hidroxilo o alcoxi en los átomos de C del anillo, teniendo los restos alquilo o alcoxi en ambos casos, preferiblemente, de uno a cuatro átomos de carbono. Al menos uno de los átomos de nitrógeno debe permanecer no sustituido para permitir la reacción con el aldehído o la molécula con funciones (hemi)acetal. También se prefiere usar mezclas de dos o más de las ureas cíclicas mencionadas. Los aductos de estas últimas mezclas de éstas con glioxal que están al menos parcialmente eterificados han mostrado en particular buena reactividad a temperatura normal. Tales mezclas se pueden preparar haciendo reaccionar mezclas de las ureas cíclicas con glioxal o haciendo reaccionar las ureas cíclicas individualmente con glioxal y mezclando después los productos de reacción.

Preferiblemente, al menos una urea cíclica U se selecciona del grupo U1 que consiste en etilenurea y del grupo U2 que consiste en las ureas U1 que tienen adicionalmente al menos un sustituyente R en al menos uno de los átomos de nitrógeno o de carbono de dichas ureas U1, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno no esté sustituido y el sustituyente R se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

En el procedimiento según la invención, en la primera etapa, se carga primero el aldehído multifuncional y después se añade el alcohol en exceso estequiométrico. Otra manera de preparar la mezcla del aldehído C y el alcohol A es cargar primero el alcohol A, después añadir el aldehído C, retirar opcionalmente al menos una parte del agua si se usa el aldehído en forma de disolución acuosa o cargar primero el aldehído C, retirando opcionalmente al menos una parte del agua si se suministra el aldehído como disolución acuosa y añadiendo después el alcohol A. Se puede usar preferiblemente una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

La mezcla así formada se calienta preferiblemente a una temperatura de desde 40°C a 120°C para retirar una parte del alcohol y el agua, quedando preferiblemente no más de 15% del agua de la disolución acuosa; preferiblemente, el agua se retira para dejar preferiblemente a lo sumo de 5% a 10% de la cantidad inicial. También se puede usar preferiblemente en esta etapa una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón. La aplicación de presión reducida es favorable para ayudar a retirar la mayor parte del agua. Durante esta etapa de calentamiento, al menos una parte del aldehído C se convierte en su hemiacetal por adición de alcohol A o parcialmente en su acetal por adición de una molécula de alcohol A y posterior condensación con una molécula adicional de alcohol A con liberación de una molécula de agua.

Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se añade más alcohol A, después se añade la urea cíclica U y se ajusta el pH preferiblemente a desde 1,0 a 4,0 por adición de ácido. La adición de un dialdehído al grupo >NH amídico de la urea cíclica proporciona una estructura de la fórmula >N-CH(OH)-X donde X representa el dialdehído donde uno de los grupos -CHO ha sido retirado. Se calienta la mezcla de reacción y se mantiene a temperatura elevada hasta que se consumen los grupos aldehído y al menos una parte, preferiblemente al menos 40% de los grupos hidroxilo formados por adición del aldehído al grupo >NH amídico se ha convertido en grupos éter por reacción con el alcohol en exceso. El alcohol en exceso restante se retira por destilación a presión reducida al grado deseado, proporcionando una fracción de masa de sólidos de preferiblemente desde 55% a 90%, en particular preferiblemente desde 60% a 80%.

Las disoluciones de composición reticuladora así obtenidas se pueden combinar ambas con resinas aglutinantes en suspensión en el disolvente y en suspensión en el agua con funcionalidad de hidrógeno activo (grupos hidroxilo o ácido carboxílico). Aunque la composición cualitativa de una resina de etilenurea/glioxal preparada según la invención es similar a la descrita en la citada patente de EE.UU. 4.284.758, se encontró que las composiciones reticuladoras preparadas según la invención tienen una reactividad mayor y se pueden usar para curado incluso a temperatura ambiente y que el aspecto de las películas curadas también es favorable para los reticuladores según la presente invención, en amarilleamiento y brillo y opacidad.

Esta realización favorable no se podía haber esperado del cambio de la secuencia de las etapas de reacción.

En experimentos adicionales realizados en relación con esta invención, también se ha encontrado que la adición de ácido bórico a la composición reticuladora de la presente invención puede mejorar además el color de dicha composición reticuladora. Este efecto es notable en particular si se añade ácido bórico a la mezcla AC, que comprende un alcohol A alifático y al menos un aldehído C multifuncional, o, como alternativa, a la mezcla (AC)', es decir, a una mezcla que comprende el producto de reacción del aldehído C y del alcohol A, en forma del acetal o hemiacetal del aldehído C. También es posible, con buenos resultados, añadir ácido bórico en dos porciones, una porción a la mezcla AC y una porción a la mezcla (AC)'. Se ha encontrado que la cantidad óptima de ácido bórico, medida como la relación de la cantidad de sustancia n_B de ácido bórico H_3BO_3 , a la suma n_G de las cantidades de

sustancia de glioxal, del hemiacetal y del acetal de glioxal, es de 0,5% a 25%, preferiblemente de 1% a 20% y se prefiere en particular, de 3% a 15%. Combinar resinas aglutinantes con tales reticuladores modificados con ácido bórico conduce a recubrimientos que tienen índice de amarilleamiento particularmente bajo y buena retención del color.

Se ha verificado que las composiciones reticuladoras según la invención se pueden combinar con resinas en suspensión en el disolvente o en suspensión en el agua con funciones hidroxilo o ácido carboxílico, o ambas, en particular con resina alquídica con funciones hidroxilo o ácido carboxílico, resinas acrílicas con funciones hidroxilo o ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funciones hidroxilo y resinas epoxídicas con funciones hidroxilo. Como estas composiciones reticuladoras ya son activas a temperatura normal, son útiles en particular para curar recubrimientos sobre sustratos sensibles al calor, tales como papel, cartón, textiles, cuero, madera y también plásticos. La aplicación de dicha composición reticuladora junto con las resinas aglutinantes mencionadas supra también se puede considerar en el caso de que la temperatura de curado o los ahorros de energía sean un objeto. Los aditivos normales tales como antiespumantes, activadores de la adhesión, agentes humectantes, agentes de control del corrimiento y pigmentos se pueden usar, por supuesto, en formulaciones de pintura que comprenden las composiciones reticuladoras de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar por cualquiera de las técnicas conocidas tales como pulverización, inmersión, barnizado y usando un bisturí.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin pretender limitarla. Todas las concentraciones (concentraciones) y relaciones indicadas en "%" son fracciones en masa (relación de la masa m_B de una sustancia específica B, dividida por la masa m de la mezcla, en el caso de una concentración o por la masa m_D de la segunda sustancia D, en el caso de una relación).

Ejemplo 1: Resina de etilenurea-glioxal butilada

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

Se cargaron 72,6 g (0,5 mol) de una disolución acuosa al 40 % de concentración de glioxal a temperatura ambiente (23°C) en un recipiente de reacción bajo una purga de nitrógeno seguido por 748 g (4,9 mol) de 1-butanol. Se calentó la mezcla a 62 °C y se retiró el butanol en exceso a presión reducida (210 Torr [28 kPa] en rampa a 140 Torr [19 kPa]) aunque permitiendo que la temperatura de la reacción se elevara a un máximo de 72°C. Después de 2 horas, se había retirado aproximadamente un cuarto del butanol en exceso y la fracción de masa de agua restante en la mezcla de reacción fue menor que 5%. Después se enfrió la disolución de la reacción a temperatura normal.

A la disolución de glioxal deshidratada, se cargaron 148 g (2 mol) de 1-butanol y 48 g (0,5 mol) de etilenurea hemihidratada. El pH se ajustó a 2,3 con ácido sulfúrico acuoso al 26% de concentración y la temperatura de reacción se elevó entonces y se mantuvo a desde 57°C a 63°C durante aproximadamente 90 minutos. Después de 90 minutos, se concentró después la mezcla de reacción a presión reducida (130 Torr [17 kPa]) al tiempo que se calentaba hasta una temperatura máxima de 78°C. Después se enfrió la disolución de resina amarilla pálida (170 g) a 30°C y se cargaron 38 g de 1-butanol para obtener una viscosidad de Gardner-Holdt final de **W** y una fracción en masa de sólidos de 66 %. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron por análisis de RMN de C-13 y por HPSEC que eran 1,5 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 1,86 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 4.500 g/mol, respectivamente.

Ejemplo 2 (comparativo): Ejemplo 4 de patente de EE.UU. 4284758 de Sun Chemical, butanol

Se cargaron 290 g (2 mol) de una disolución acuosa de glioxal al 40% en un reactor de 1 l y se ajustó el pH a 6,4 con 0,69 g (0,008 mol) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 176 g (2 mol) de etilenurea, se ajustó el pH a 6,5 por adición de ácido sulfúrico acuoso al 25 % de concentración y se aumentó la temperatura de reacción a (55 ± 5)°C. Después de 2 horas, se enfrió la mezcla de reacción a 38°C y se añadieron 462 g (6,23 mol) de 1-butanol. El pH de la mezcla se ajustó a aproximadamente 3,0 por adición de 0,65 g (0,0066 mol) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de la reacción se elevó entonces y se mantuvo a reflujo durante 3 horas para realizar butilación. En el enfriamiento a 30°C, el pH de la disolución de resina se ajustó a aproximadamente 7,0 por adición de 2,0 g de una disolución acuosa al 25% de concentración de sosa cáustica.

El producto fue una emulsión amarilla oscura (aproximadamente 900 g) con una viscosidad de Gardner-Holdt de **F** y una fracción en masa de sólidos de aproximadamente 40%. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron como supra. Se obtuvieron los siguientes resultados: 1,22 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 0,95 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 4.300 g/mol, respectivamente.

Ejemplo 3: Resina de Etilenurea-Glioxal Etilada

Se prepara una resina según la invención por los siguientes procedimientos alternativos:

5 3a. Deshidratación de disolución acuosa de aldehído vía arrastre y adición de etanol

Se cargaron 559 g (3,85 mol) de una disolución acuosa al 40 % de concentración de glioxal a temperatura ambiente en un recipiente de reacción de 5 l seguido por 2.355 g (51,1 mol, 2,9 l) de etanol anhidro. Se calentó la mezcla a desde 45°C a 50°C y se retiró agua junto con etanol en exceso a presión reducida (250 Torr [33 kPa] en rampa a 150 Torr [20 kPa]). Después de dos horas, se había retirado aproximadamente 72% del etanol en exceso y la fracción de masa de agua restante en la mezcla de reacción fue 13,5 %. Se añadió una segunda carga de etanol anhidro (1.577 g, 34,2 mol) al reactor y se continuó la destilación a 46°C a presión reducida (135 Torr [18 kPa] a 125 Torr [17 kPa]) durante una hora. Se había eliminado aproximadamente el 86% del etanol cargado y la fracción de masa de agua restante en la mezcla de reacción fue menor que 5%. Después se dejó enfriar la disolución de reacción a temperatura normal.

A esta disolución de glioxal deshidratado, se cargaron 900 g (19,5 mol) de etanol anhidro y 342,6 g (3,98 mol) de etilenurea. El pH de la mezcla de reacción final después de las adiciones fue 3,85. Después se calentó la mezcla de reacción a desde 45°C a 48°C y se mantuvo durante dos horas. Después de dos horas, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a 2,9 por adición de ácido sulfúrico acuoso al 25% de concentración y se continuó después calentando a desde 49 °C a 53 °C durante tres horas adicionales. Por adición de disolución acuosa de hidróxido sódico al 25%, se ajustó después el pH a 4,6 y se concentró la mezcla de reacción a presión reducida (150 Torr [20 kPa] en rampa a 23 Torr [3 kPa]) y a una temperatura de desde 41°C a 50°C. Después se dejó enfriar la disolución de resina amarillo pálido (730 g) a temperatura normal y se cargaron 144 g de etanol anhidro para obtener una viscosidad de Gardner-Holdt final de **U** y una fracción en masa de sólidos de 63 %. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron por análisis de RMN de C-13 y por HPSEC como 1,44 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 1,11 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 4.100 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen del producto reticulador determinado según DIN ISO 6271 fue 115.

30 3b. Deshidratación de disolución acuosa de aldehído vía concentración de glioxal

Se cargaron 947 g (6,5 mol) de disolución acuosa de glioxal al 40 % de concentración en un recipiente de reacción bajo una purga de nitrógeno, se calentó a, desde 61 °C a 66 °C y después se concentró a presión reducida (23 Torr [3,1 kPa]). Después de ochenta minutos, se habían eliminado aproximadamente 413 g de agua para proporcionar una disolución acuosa de glioxal de aproximadamente 71% de concentración como un aceite viscoso. Esta disolución de glioxal deshidratada se dejó enfriar después a temperatura normal, se cargaron 2.400 g (52,1 mol) de etanol anhidro, el pH se ajustó a 3,3 con ácido sulfúrico acuoso al 26 % de concentración y se calentó la mezcla resultante a de 61 °C a 70 °C durante dos horas y media seguido por enfriamiento en condiciones normales. La fracción de masa de agua fue aproximadamente 5 %. A esta disolución etanólica de glioxal deshidratada, se cargaron 572 g (6,6 mol) de etilenurea y se mantuvo la mezcla de reacción a (55 ± 5)°C durante tres horas. Se dejó enfriar la mezcla de reacción después a 40°C, se ajustó el pH a 2,8 a 3,0 con ácido sulfúrico acuoso del 26% de concentración y la temperatura de reacción se elevó de nuevo entonces a (55 ± 5)°C y se mantuvo durante aproximadamente cuatro horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar después a 30°C, el pH se ajustó a 3,3 a 3,7 por adición de disolución de hidróxido de sodio, se volvió a calentar a de 45 ° a 50 °C y después se concentró a presión reducida (280 Torr [37 kPa] en rampa a 155 Torr [20,7 kPa]) durante cuatro horas. La disolución de resina amarillo pálido resultante (aproximadamente 1,6 kg) con una viscosidad de Gardner-Holdt de **G-** se dejó enfriar en condiciones normales. La fracción de masa de sólidos de la disolución de resina fue aproximadamente 62 %. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron por análisis de RMN de C-13 y por HPSEC como 1,44 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 1,14 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 3.850 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen del producto reticulador determinado según DIN ISO 6271 fue 117.

Ejemplo 4 (comparativo): Ejemplo 4 de patente de EE.UU. 4.284.758 de Sun Chemical, etanol

Se cargaron 290 g (2 mol) de una disolución acuosa de glioxal al 40 % de concentración en un reactor de 1 l y el pH se ajustó a 6,3 con 1,1 g (0,013 mol) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 176 g (2 mol) de etilenurea, se ajustó el pH a 6,4 con ácido sulfúrico acuoso al 25 % de concentración y se elevó la temperatura de reacción a (55 ± 5) °C. Después de 2 horas se dejó enfriar la mezcla de reacción a 40 °C y se añadieron 288 g (6,25 mol) de etanol. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 3,0 con 1,0 g (0,010 mol) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de reacción se elevó entonces y se mantuvo a reflujo durante 3 horas para realizar etilación. En el enfriamiento a desde 29 °C a 30°C, se ajustó el pH de la disolución de resina a aproximadamente 7,1 con 3,2 g (0,20 mol) de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% de concentración.

El producto fue una disolución amarilla oscura (aproximadamente 745 g) con una viscosidad de Gardner-Holdt de A-B y una fracción en masa de sólidos de aproximadamente 45%. El grado de alquilación y la masa molar del producto

reticulador se determinaron por análisis RMN de C-13 y por HPSEC como 1,13 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 1,00 mol de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 1.840 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen del producto reticulador determinado según DIN ISO 6271 fue 468.

5 Ejemplo 5: Resultados comparativos de curado

Se preparó un lote de resina patrón que estaba constituido por 116,7 g de una resina alquídica de aceite corto basada en aceite de nuez de coco (BECKOSOL® 12035, Reichhold Inc.), 20 g (0,27 mol) de 1-butanol y 10 g de una mezcla de ácidos toluenosulfónicos disueltos en isopropanol (índice de acidez de disolución 135 mg/g; CYCAT® 4040 Catalyst, Cytec Industries Inc.). Después se añadieron los reticuladores de los Ejemplos 1-4 a porciones de este lote patrón, en las cantidades como se indica en la Tabla I infra, junto con 1-butanol adicional para proporcionar una formulación de recubrimiento con una fracción en masa de sólidos de 45% y una relación de masa total de aglutinante a reticulador de 70/30.

15

Tabla 1

| Reticulador de Ejemplo | masa de reticulador en g | masa de lote patrón de resina en g | masa de butanol en g |
|------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 1 | 3,11 | 10 | 2,09 |
| 2 | 5,26 | 10 | -0,06 |
| 3 | 3,31 | 10 | 1,89 |
| 4 | 4,56 | 10 | 0,64 |

Se extrajeron las formulaciones sobre paneles de acero enrollado en frío (CRS, por sus siglas en inglés) ©Bonderite 1000, paneles de acero recubiertos de base blanca y madera usando una barra de máquina de recubrimiento de alambre 52 y se dejaron curar a temperatura normal.

20

Los valores de resistencia a la impresión y de dureza con péndulo de las películas resultantes en paneles CRS se midieron después de 2 y 24 h y se tabularon en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

| Reticulador de Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|-------|-------------|-------|-------------|
| Aspecto de la Película | bueno | poco brillo | bueno | poco brillo |
| Brillo 20° / 60° | — | — | 87/94 | 12/44 |
| 2 h; resistencia a la impresión | 0.. 1 | 1 .. 2 | 0.. 1 | 3 .. 4 |
| 2 h; dureza con péndulo | 42 | 19 | 46 | 28 |
| 24 h; dureza con péndulo | 127 | 38 | 123 | 56 |
| 24 h frotos MEK | 55 | 35 | 45 | <35 |

25

El aspecto de película fue considerado "bueno" si no había defectos visibles a simple vista; "poco brillo" significa un aspecto opaco. La resistencia a la impresión fue determinada según ASTM D 2.091-96 (2.003) "Método de Ensayo Patrón para Resistencia a la Impresión de Lacas", una valoración de "0" es "no estropeada", y una valoración de "5" es "muy estropeada". Una valoración de "1 .. 2" representa "entre 1 y 2". "Péndulo" es el ensayo según König (ASTM D4366-95, EN ISO 1.522 o DIN 53.157) donde se usa amortiguación de oscilación como indicador para dureza superficial, medida en segundos, después del tiempo de secado especificado. Se juzgó el grado de reticulación por el número de dobles frotos con una almohadilla empapada con metil etil cetona (MEK) sin deficiencia de la película de pintura.

35

A partir de este dato es evidente que los productos de esta invención (Ejemplos 1 y 3) proporcionan una realización superior relativa a los productos procedentes de la patente de Sun Chemical (Ejemplos 2 y 4) en las áreas de aspecto del recubrimiento (brillo), resistencia a la impresión, dureza con péndulo y grado de reticulación.

Ejemplo 6: Resultados comparativos de curado con una formulación envejecida

Se extrajeron formulaciones preparadas con lote patrón envejecido de 6 días, detallado en el Ejemplo 5 usando los reticuladores de los Ejemplos 1 y 2 en paneles CRS Bonderite 1000 y en placas de vidrio y se dejó que se curaran en condiciones normales.

Los valores de dureza con péndulo y resistencia MEK de las películas resultantes en paneles CRS se midieron después de 2 y 24 h y se tabularon en la siguiente tabla 3:

Tabla 3

| Reticulador de Ejemplo | 1 | 2 |
|-------------------------------|-----------------------|-------------|
| Aspecto de la Película | Ligeramente opaco | Muy opaco |
| Brillo 20° / 60° | 95/98 | 2/10 |
| 2 h; dureza con péndulo | 42 | 19 |
| 24 h; dureza con péndulo | 163 | 141 |
| 24 h; frotos MEK | a 200 : 20 % retirado | a 47: fallo |
| Índice de Amarilleamiento, IA | 3,45 | 3,91 |

A partir de estos datos es evidente que la combinación de resina aglutinante y reticulador según esta invención (Reticulador del Ejemplo 1) proporcionó realización superior relativa al producto procedente de la patente Sun Chemical (Reticulador del Ejemplo 2) en las áreas de aspecto del recubrimiento (opacidad y brillo), resistencia a la impresión, dureza con péndulo después de 2 y 24 horas de curado y grado de reticulación como se juzgó por el número de dobles frotos con una almohadilla empapada con resistencia al frotado de MEK. Con el reticulador del Ejemplo 1, aproximadamente 20 % del área cubierta con el recubrimiento estaba en blanco después de 200 dobles frotos, es decir se retiró el recubrimiento.

Como se puede ver de la comparación, las películas de pintura formadas con la composición reticuladora según la invención presentan una mejor superficie (brillo, opacidad, color) comparado con el estado de la técnica y la velocidad de curado a temperatura normal es mucho mayor, como se pone de manifiesto por el desarrollo de la dureza y el grado de reticulación es notablemente mejor incluso después de envejecimiento.

Ejemplo 10: Resina de etilenurea-glioxal etilada

Una resina según la invención fue preparada por el siguiente procedimiento

(Deshidratación de disolución acuosa de aldehído vía arrastre y adición de etanol):

Se cargaron 559 g (3,85 mol) de una disolución acuosa de glioxal al 40 % de concentración a temperatura ambiente en un recipiente de reacción de 5 l seguido por 2.355 g (51,1 mol, 2,9 l) de etanol anhidro. Se calentó la mezcla a desde 45 °C a 50 °C y se retiró agua junto con etanol en exceso a presión reducida (250 Torr [33 kPa] en rampa a 150 Torr [20 kPa]). Después de dos horas, se había retirado aproximadamente 72 % del etanol en exceso y la fracción de masa de agua restante en la mezcla de reacción fue 13,5 %. Se añadió una segunda carga de etanol anhidro (1.577 g, 34,2 mol) al reactor y se continuó la destilación a 46 °C a presión reducida (135 Torr [18 kPa] a 125 Torr [17 kPa]) durante una hora. Se había retirado aproximadamente 86% del etanol cargado y la fracción de masa de agua restante en la mezcla de reacción fue menor que 5 %. Se dejó enfriar después la disolución de reacción a temperatura normal.

Se cargaron a 93,5 g (0,5 mol) de esta disolución de glioxal deshidratado, 138 g (3,0 mol) de etanol anhidro y 43,0 g (0,50 mol) de etilenurea. El pH de la mezcla de reacción final después de las adiciones fue 3,68, que se ajustó después a 2,88 por adición de ácido nítrico al 70% de concentración. Se calentó después la mezcla de reacción a un intervalo de desde 55 °C a 59 °C y se mantuvo durante dos horas. Se dejó enfriar después la disolución de resina amarillo pálido (202 g) a temperatura normal y con una fracción en masa de sólidos del 39%. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador fue determinado por análisis RMN de C-13 y por HPSEC como 1,31 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glioxal y 1,22 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 2.350 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen (DIN-ISO 6271) del producto reticulador se midió como 27. El contenido en ión sodio por ICP-AES fue aproximadamente 7 mg/kg.

Ejemplo 11 (Comparativo): Ejemplo 4 de patente de EE.UU. 4.284.758 de Sun Chemical, etanol

Se cargaron 290 g (2 mol) de una disolución acuosa de glicoxal al 40% de concentración en un reactor con un volumen de 1 l y el pH se ajustó a 6,2 por adición de 0,7 g (0,009 mol) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 176 g (2 mol) de etilenurea, se ajustó el pH a 6,6 por adición de ácido sulfúrico acuoso al 25 % de concentración y se elevó la temperatura de reacción a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$. Después de dos horas, se enfrió la mezcla de reacción a 40°C y se añadieron 288 g (6,25 mol) de etanol anhidro. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 3,0 por adición de 0,9 g (0,009 mol) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de reacción se elevó entonces y se mantuvo a reflujo durante tres horas para realizar etilación. En el enfriamiento a 29°C a 30°C , se ajustó el pH de la disolución de resina a aproximadamente 7,0 por adición de 2,6 g (0,016 mol) de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25% de concentración.

El producto fue una disolución amarilla intensa (aproximadamente 742 g) con una viscosidad de Gardner-Holdt de A y una fracción en masa de sólidos de aproximadamente 48%. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron por análisis de RMN de C-13 y por HPSEC como 1,20 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glicoxal y 1,02 moles de grupos alcoxi por 1 mol de etilenurea y 2.520 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen (DIN-ISO 6271) del producto reticulador se midió como 548. El contenido en ión sodio por ICP-AES fue 460 mg/kg.

Ejemplo 13 (comparativo): Patente de EE.UU. 4.284.758 de Sun Chemical, con etanol

Se cargaron 290 g (2 mol) de una disolución acuosa de glicoxal al 40 % de concentración en un reactor de 1 l y el pH se ajustó a 6,5 por adición de 0,7 g (0,009 mol) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 60 g (1 mol) de urea, se ajustó el pH a 6,6 por adición de ácido sulfúrico acuoso al 25 % de concentración y se elevó la temperatura de reacción a $(55 + 5)^\circ\text{C}$. Después de dos horas, se dejó enfriar la mezcla de reacción a 40°C y se añadieron 288 g (6,25 mol) de etanol anhidro. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 3,0 por adición de 0,53 g (0,005 mol) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de reacción se elevó entonces y se mantuvo a reflujo durante tres horas para realizar etilación. En el enfriamiento a 29°C a 30°C , se ajustó el pH de la disolución de resina a 7,03 por adición de 1,9 g (0,012 mol) de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % de concentración.

El producto fue una disolución amarilla intensa con una viscosidad de Gardner-Holdt de A-3 y una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 35%. El grado de alquilación y la masa molar del producto reticulador se determinaron por análisis RMN de C-13 y por HPSEC como 1,69 moles de grupos alcoxi por 1 mol de glicoxal y 1,27 moles de grupos alcoxi por 1 mol de 4,5-dihidroxi-etilenurea y 300 g/mol, respectivamente. El valor del color APHA Hazen (DIN-ISO 6271) del producto reticulador se midió como 298. El contenido en ión sodio por ICP-AES fue 560 mg/kg.

Ejemplo 14: Resultados comparativos de curado a carga de catalizador al 2%

A lotes de resina en suspensión en el agua, individuales, constituidos por 10,2 g de una emulsión acrílica con funciones hidroxilo, acuosa (emulsión acrílica con funciones hidroxilo Roshield™ 1024, fracción de masa de sólidos al 50%, Rohm & Haas Co.), 0,2 g de un modificador de la reología (Acrysol™ RM-12W, combinación de resina de poliuretano y almidón modificado de manera enzimática, fracción de masa de sólidos al 19%, Rohm & Haas Co.) y 0,37 g de una mezcla de ácidos toluenosulfónicos disueltos en isopropanol (fracción de masa de sólidos: 40%, índice de acidez de disolución: 135 mg/g; CYCAT® 4040, Catalyst, Cytec Industries Inc.) se añadieron después los reticuladores de los Ejemplos 9 a 11 en las cantidades como se indica en la tabla 6 infra, junto con metanol adicional y agua para proporcionar formulaciones de recubrimiento con una fracción en masa de sólidos de 43,6 % y una relación de masa total de aglutinante a reticulador de 70/30. "Carga de Catalizador" en este contexto significa relación de masa de catalizador a masa de sólidos de resina totales de la formulación.

Tabla 6

| Reticulador de Ejemplo | masa de reticulador en g | masa de lote patrón de resina en g | masa de metanol en g | Masa de agua en g |
|------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| 9 | 5,6 | 10,77 | 0,3 | 0,6 |
| 10 | 4,6 | 10,77 | 0,2 | 1,7 |
| 11 | 4,0 | 10,77 | 0,3 | 2,2 |

Las formulaciones se extrajeron en paneles de acero enrollado en frío recubierto de base blanca (WBC-CRS) (10 cm x 30 cm (4 pulg x 12 pulg), ACT Lab, Inc.), paneles de vidrio y madera usando una barra de máquina de recubrimiento de alambre 52 y se curaron a temperatura normal y en condiciones de cocción (evaporación súbita de quince minutos

/ diez minutos a 60°C / enfriamiento durante cinco minutos).

Los valores de resistencia MEK, dureza con péndulo e Índice de Amarilleamiento (IA) de las películas resultantes en paneles de CRS (acero enrollado en frío) y vidrio se midieron después de una hora y después de veinticuatro horas, y se tabularon en la siguiente tabla 7 (resina de etilenurea-glioxal):

Tabla 7

| Reticulador de Ejemplo | 10 | 11 | 10 | 11 |
|---|----------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| Condiciones de curado | Ambiente | Ambiente | 10 min / 60 °C | 10 min / 60 °C |
| 1 h; dureza con péndulo | 93 s | 68 s | 114 s | 91 s |
| 1 h; frotos MEK | 200 | 30 | 60 | <50 |
| 24 h; dureza con péndulo | 105 s | 83 s | 106 s | 61 s |
| 24 h; IA | -1, 1 | -0,6 | -1,0 | -0,6 |
| 12 d; Resistencia a manchas de agua (1 h) | Opacidad ligera 8 MD | Opacidad Alta 6 D | Opacidad Muy Ligera 8 MD | Opacidad Alta 6 D |

Tabla 8

| Reticulador de Ejemplo | 13 | 13 |
|--------------------------|----------|----------------|
| Condiciones de curado | Ambiente | 10 min / 60 °C |
| 1 h; dureza con péndulo | n. d. | 21 s |
| 1 h; frotos MEK | 30 | <50 |
| 24 h; dureza con péndulo | 35 s | n. d. |

"Péndulo" es el ensayo según König (ASTM D4366-95, EN ISO 1522 o DIN 53157) donde se usa amortiguación de oscilación como indicador para dureza superficial, medida en segundos, después del tiempo de secado especificado. "n. d." representa "no determinada". Se juzga el grado de reticulación por el número de dobles frotos con una almohadilla empapada con metil etil cetona (MEK) sin deficiencia de la película de pintura. El Índice de Amarilleamiento (IA) es un número calculado de datos espectrofotométricos (ASTM E313) que describe el cambio de color de una muestra de ensayo de claro o blanco a amarillo. La resistencia al manchado con agua es el ensayo según ASTM D 1308-02 "Métodos de Ensayo Estándar para Efecto de Compuestos Químicos Domésticos en Acabados Orgánicos Claros y Pigmentados" que implican la colocación de la gota de agua sobre la película que se cubre durante una extensión de tiempo específica y se evalúa después el grado de vesiculación, hinchazón, suavidad u opacidad. Durante la vesiculación según ASTM D714 - 02e1 "Métodos de Ensayo Estándar para Grado de Evaluación de Vesiculación de Pinturas" se usó una escala de estimación donde 2 = ampollas grandes y 10 = sin ampollas y se indicó la densidad de vesiculación por F = poca, M = media, MD = densa media y D = densa.

A partir de los datos en las tablas 7 y 8 es evidente que los productos de esta invención (Ejemplo 10) proporcionan realización equivalente o superior relativa a los productos procedentes de la patente de Sun Chemical (Ejemplos 11 y 13) en las áreas de dureza con péndulo, índice de amarilleamiento, resistencia al manchado con agua y grado de reticulación.

Ejemplo 15: Resultados comparativos de curado a carga de catalizador del 4%

A lotes de resina a base de agua individuales constituidos por 10,2 g de una emulsión acrílica con funciones hidroxilo, acuosa (emulsión Roshield™ 1024 , Rohm & Haas Co.) y 0,73 g de una mezcla de ácidos toluenosulfónicos disueltos en isopropanol (fracción de masa de sólidos: 40 %, índice de acidez de disolución: 135 mg/g; CYCAT® 4040, Catalyst, Cytec Industries Inc.) se añadieron después los reticuladores de los Ejemplos 9 a 12 en las cantidades como se indica en la tabla 9 infra, junto con metanol adicional y agua para proporcionar formulaciones de recubrimiento con una fracción en masa de sólidos de 43,6 % y una relación de masa total de aglutinante a reticulador de 70/30.

Tabla 9

| Reticulador de Ejemplo | masa de reticulador en g | masa de lote patrón de resina en g | masa de metanol en g | masa de agua en g |
|------------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| 9 | 5,6 | 10,73 | 0,3 | 0,6 |
| 10 | 4,6 | 10,73 | 0,2 | 1,7 |
| 11 | 4,0 | 10,73 | 0,3 | 2,2 |

5 Se extrajeron las formulaciones en paneles de acero enrollado en frío recubierto de base blanca (WBC-CRS) (10 cm x 30 cm (4 pulg x 12 pulg), ACT Lab, Inc.), paneles de vidrio y madera usando una barra de máquina de recubrimiento de alambre 52 y se curaron a temperatura normal y en condiciones de cocción (evaporación súbita de quince minutos / diez minutos a 60°C / enfriamiento durante cinco minutos).

10 Los valores de resistencia MEK, dureza con péndulo e Índice de Amarilleamiento (IA) de las películas resultantes en paneles de CRS y vidrio se midieron después de una hora, después de veinticuatro horas y después de cuarenta y ocho horas y se tabularon en la siguiente tabla 10 (resina de etilenurea-glioxal) y tabla 11 (resina de 4,5-dihidroxi-etilenurea-glioxal):

Tabla 10

| Reticulador de Ejemplo | 10 | 11 | 10 | 11 |
|---------------------------------------|----------|----------|--------------|--------------|
| Condiciones de curado | Ambiente | Ambiente | 10 min/60 °C | 10 min/60 °C |
| 1 h; dureza con péndulo | 97 s | 97 s | n. d. | n. d. |
| 24 h; dureza con péndulo | 115 s | 71 s | n. d. | n. d. |
| 48 h; IA | -1,1 | -0,6 | -0,5 | -0,2 |
| Resistencia al manchado con agua, 1 h | n. d. | n. d. | 8 M | 4 MD |

Tabla 11

| Reticulador de Ejemplo | 13 | 13 |
|---------------------------------------|----------|-------------------|
| Condiciones de curado | Ambiente | 10 min / 60 °C |
| 1 h; frotos MEK | 30 | n. d. |
| 24 h; frotos MEK | 35 | n. d. |
| 48 h; IA | 25,5 | 67,5 |
| Resistencia al manchado con agua, 1 h | n. d. | Ligeramente opaco |

15 La resistencia a manchas de agua es el ensayo según ASTM D 1308-02 "Métodos de Ensayo Estándar para Efecto de Compuestos Químicos Domésticos en Acabados Orgánicos Claros y Pigmentados" que implica la colocación de la gota de agua sobre la película que se cubre durante una extensión de tiempo específica y se evalúa después el grado de vesiculación, hinchazón, suavidad u opacidad. Durante la vesiculación según ASTM D714 - 02e1 "Métodos de Ensayo Estándar para Evaluar el Grado de Vesiculación de Pinturas" se usó una escala de estimación donde 2 = ampollas grandes y 10 = sin ampollas y se indicó la densidad de vesiculación por F = poca, M = media, MD = densa media y D = densa.

25 A partir de los datos en las Tablas 10 y 11 es evidente que los productos de esta invención (reticulador del Ejemplo 10) proporcionan realización equivalente o superior relativa a los productos procedentes de la patente de Sun Chemical (reticuladores de los Ejemplos 11 y 13) en las áreas de dureza con péndulo, índice de Amarilleamiento, resistencia al manchado con agua y grado de reticulación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición reticuladora, que comprende las etapas de:

- 5 - proporcionar una mezcla de un alcohol A alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 10 átomos de carbono, con al menos un aldehído C multifuncional que tiene al menos dos grupos aldehído -CHO para formar una mezcla AC,
- 10 - calentar la mezcla AC para convertir al menos una parte del aldehído C multifuncional en su hemiacetal o en su acetal para formar una mezcla (AC),
- 15 - añadir a la mezcla (AC)' al menos una urea cíclica U, urea cíclica U que se selecciona del grupo que consiste en: etilenurea, 1,3-propilenurea y 1,4-butilenurea y puede estar sustituida por grupos alquilo en los átomos de C o N, o ambos, o por grupos alcoxi sobre los átomos de C del anillo y tiene al menos un grupo >NH no sustituido y hacer reaccionar la mezcla así obtenida para formar un enlace químico entre el átomo de nitrógeno de al menos un grupo >NH no sustituido de al menos una urea cíclica U y el átomo de carbono de al menos un grupo aldehído -CHO del aldehído C multifuncional y hacer reaccionar el producto de reacción obtenido con un alcohol A' alifático con un grupo hidroxilo y de 1 a 10 átomos de carbono, según lo cual al menos una parte de los grupos hidroxilo de dicho alcohol A' se convierte en grupos éter.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una urea cíclica U es un compuesto cicloalifático seleccionado del grupo que consiste en etilenurea y 1,3-propilenurea.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una urea cíclica U se selecciona del grupo U1 que consiste en etilenurea y del grupo U2 que consiste en las ureas U1 que tienen adicionalmente al menos un sustituyente R en al menos uno de los átomos de nitrógeno o carbono de dichas ureas U1, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno no esté sustituido y el sustituyente R se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.
- 30 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa una mezcla de dos o más ureas cíclicas.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa etilenurea como al menos una urea cíclica U.
- 35 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa glioxal como aldehído C multifuncional.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade ácido bórico a la mezcla AC o a la mezcla (AC)' o a ambas mezclas AC y (AC)'.
- 40 8. Una composición de recubrimiento que comprende una resina B aglutinante que tiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico, seleccionándose la resina aglutinante de suspensión en el disolvente o de suspensión en el agua del grupo que consiste en: resinas alquídicas con funciones hidroxí, resinas alquídicas con funciones ácido carboxílico, resinas acrílicas con funciones hidroxí, resinas acrílicas con funciones ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funciones hidroxí y resinas epoxídicas con funciones hidroxí y una composición reticulante preparada por el procedimiento según la reivindicación 1.
- 45 9. Una composición de recubrimiento que comprende una resina B aglutinante que tiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico, seleccionándose la resina aglutinante en suspensión en el disolvente o en suspensión en el agua del grupo que consiste en: resinas alquídicas con funciones hidroxí, resinas alquídicas con funciones ácido carboxílico, resinas acrílicas con funciones hidroxí, resinas acrílicas con funciones ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funciones hidroxí y resinas epoxídicas con funciones hidroxí y una composición reticulante preparada por el procedimiento según la reivindicación 2.
- 50 10. La composición de recubrimiento según la reivindicación 8, en la que la resina B aglutinante se selecciona del grupo que consiste en: resinas alquídicas con funciones hidroxí, resinas acrílicas con funciones hidroxí, resinas de poliuretano con funciones hidroxí y resinas epoxídicas con funciones hidroxí así como mezclas de las mismas.
- 55 11. La composición de recubrimiento según la reivindicación 8, en la que la resina B aglutinante está presente en forma de una dispersión acuosa.
- 60 12. Un método de uso de la composición de recubrimiento según la reivindicación 8, que comprende mezclar una resina B aglutinante que tiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico, con una composición reticulante preparada por el procedimiento según la reivindicación 1, añadir a la misma un catalizador seleccionado del grupo que consiste en ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos fosfónicos orgánicos y ácidos de Lewis, aplicando la mezcla así preparada a un sustrato por pulverización, barnizado, inmersión
- 65 o con un bisturí, y opcionalmente, calentando para acelerar la reacción de curado.

13. El método según la reivindicación 12, en el que se aplica la composición de recubrimiento y catalizador a un sustrato seleccionado del grupo que consiste en: papel, cartón, textiles, cuero, madera, plásticos y metales.