

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 628**

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** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2011 E 11764450 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2621976**

54 Título: **Producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional**

30 Prioridad:

**30.09.2010 EP 10185088**

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

**14.09.2015**

73 Titular/es:

**ALLNEX IP S.À.R.L. (100.0%)  
76 Grand-Rue  
1660 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 545 628 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

Producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional

**Campo de la invención**

5 La presente invención está dirigida a un producto de reacción de una urea cíclica y un aldehído multifuncional, y a un procedimiento para preparar el mismo. También está dirigida a una composición de revestimiento que comprende dicho producto de reacción, y a un método para usar 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 frente al deterioro provocado por la acción de la luz, humedad, uso, oxígeno atmosférico y otros productos químicos, y para impartir el aspecto deseado tal como color, brillo, y estructura superficial. En muchos casos, tales revestimientos están basados en polímeros orgánicos que muestran buena adherencia al sustrato, y forman una película sin defectos tales como poros o burbujas. La formación de la película, a la que también se hace referencia como secado, es la transición de la composición de revestimiento aplicada al estado sólido. La película sólida puede formarse a partir de una disolución, 15 por retirada del disolvente o a partir de una dispersión, por retirada del agente dispersante, o a partir de un fundido, por enfriamiento. En este caso, y si no se produce una reacción química, se hace referencia a esto como "secado físico". En el denominado secado químico, las reacciones químicas se producen durante la formación de la película, lo que conduce a macromoléculas reticuladas. Tal reticulación puede producirse por una reacción química de moléculas de bajo peso molecular, oligómeros o macromoléculas entre ellos, tal como reacción de adición o 20 condensación, o polimerización inducida por radiación o inducida térmicamente, o por la acción de moléculas polifuncionales añadidas, los denominados agentes de reticulación, que reaccionan con grupos funcionales de polímeros a los que se hace referencia usualmente como resinas aglutinantes.

25 Una clase bien conocida de agentes de reticulación usados junto con resinas aglutinantes con grupos reactivos que contienen hidrógenos activos, tales como grupos hidroxílicos y carboxílicos, son las denominadas amino-resinas, que son aductos hidroxí-funcionales de aldehídos, generalmente formaldehído, y compuestos orgánicos de amina tales como triazinas, particularmente de manera preferible melamina, y urea o derivados de estos, los grupos hidroxílicos de los cuales están al menos parcialmente eterificados con alcoholes de bajo peso molecular, tales como metanol, y n- o iso-butanol. Estos agentes de reticulación tienen la desventaja de que el formaldehído, entre otros, se libera durante el endurecimiento o reacción de reticulación.

30 La emisión de formaldehído es indeseable desde el punto de vista del medio ambiente. Adicionalmente, muchas de estas amino-resinas necesitan temperaturas típicamente de al menos 80 °C para actuar como agentes de reticulación. El calentamiento a tales temperaturas elevadas consume tanto tiempo como energía.

35 En la solicitud PCT WO2009/073836 A1, se describe un procedimiento para la preparación de agentes de reticulación basados en los productos de reacción de ureas cíclicas y aldehídos multifuncionales con al menos dos grupos de aldehído, que pueden usarse en composiciones de revestimiento que comprenden resinas que contienen hidrógenos activos, tales como resinas alquídicas, acrílicas, de uretano o epoxídicas hidroxí-funcionales, y composiciones de revestimiento que pueden endurecerse con tales agentes de reticulación incluso a temperatura ambiente. Los revestimientos preparados con ellos mostraron una buena estabilidad frente a disolventes, y no fueron propensos a volverse amarillentos. Este procedimiento usa una secuencia de reacción de múltiples etapas en la que 40 en la primera etapa, el componente de aldehído se mezcla con un alcohol y reacciona en condiciones ácidas, conduciendo a la formación de hemiacetales y acetales, y luego en la segunda etapa, esta mezcla se hace reaccionar con una urea cíclica que puede estar preformada, o formarse 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 experimentar reacciones de oligomerización, desproporción y condensación, conduciendo a la 45 formación de una mezcla de compuestos individuales, tales como mono- o diacetales de glioxal monómero, dímero o trímero, ésteres de ácido glioxílico, y glicolatos. Véase S. Mahajani y M. M. Sharma en Organic Process Research and Development, 1997, No. 1, páginas de 97 a 105; y J. M. Kliegman y R. K. Barnes, J. Org. Chem., Vol. 38 (1973), No. 3, página 556 y siguientes. Se ha encontrado que la composición de esta mezcla es muy difícil de controlar.

50 En la patente de EE.UU. 4.345.063, se han descrito productos de reacción alquilados de glioxal y una o más ureas cíclicas, en una relación de 1,2 moles a 2,0 moles de glioxal por 1 mol de las ureas cíclicas, que se usan como agentes de reticulación para telas textiles.

En la patente de EE.UU. 4.395.504, productos de reacción de una urea cíclica y glioxal en una relación equivalente de urea cíclica a glioxal de 1,1 : 1 a 1,5 : 1, que se usan como adhesivos para aglomerado.

55 También se han descrito agentes de reticulación basados en productos de reacción de ureas cíclicas y glioxal, entre otros, en la patente de EE.UU. 4.284.758 A, que describe condensados eterificados de glioxal y ureas cíclicas como agentes de reticulación para telas textiles. Se describen allí productos de reacción que se preparan por reacción de etilenurea (2-imidazolidinona) con glioxal, y eterificando luego el aducto con metanol u otros alcoholes. Mientras que



- y la relación entre el número de grupos -OR y la suma del número de grupos -OH y el número de grupos -OR que son sustituyentes sobre los átomos de carbono carbonílico del aldehído A en el producto de reacción UA es superior a 60 %, preferiblemente superior a 65 %, y especialmente preferido, al menos 75 %.

5 Los mejores resultados se encontraron cuando esta relación fue superior a 80 %. También es útil un mayor grado de eterificación que corresponde a una relación de al menos 85 %, y preferiblemente de al menos 90 %.

"Parcialmente eterificado" en el contexto de la presente invención quiere decir que la relación entre la cantidad de sustancia  $n(-OR)$  de grupos alcoxi generados por eterificación con alcoholes de grupos hidroxílicos que se forman por reacción de un grupo de aldehído con un grupo -CO-NH- y la suma de sustancia  $n(-OR)$  de dichos grupos alcoxi y la cantidad de sustancia  $n(-OH)$  de dichos grupos hidroxílicos no eterificados es al menos 0,01 moles/mol.

10 En el caso preferido de usar etilenurea como urea cíclica, y glioxal como aldehído multifuncional, -R'- es un enlace directo, y -X- en las formulas anteriores es -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, que puede reaccionar con glioxal para formar un grupo -N[CH(OH)-CHO]-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, o puede ser parte también de una cadena polimérica o una cadena oligomérica que reemplaza el átomo H del grupo -NH-.

15 Es aún otro objeto de la invención proporcionar una combinación de resinas aglutinantes funcionalizadas con hidrógenos activos que tienen grupos funcionales reactivos que llevan un denominado grupo con hidrógeno activo, que puede seleccionarse de grupos de hidroxilo, grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxílicos, grupos de carbamato, grupos de amida, grupos de imida, grupos amino, grupos imino, grupos de mercaptano o grupos de fosfina, y una composición reticulante que comprende el producto de reacción al menos parcialmente eterificado de una urea cíclica y un aldehído multifuncional, combinación que puede endurecerse a una temperatura entre  
20 temperatura ambiente, que es 20 °C, y 280 °C o más, sin desprendimiento de formaldehído, y que conduce a unas propiedades mejoradas de la película de revestimiento preparada a partir de ellas, tales como una mayor dureza, una mejor resistencia química, un mayor brillo y menor amarillez, y proporciona una mejor estabilidad de la composición de revestimiento catalizada.

25 En aún un objeto adicional, se ha proporcionado un procedimiento por el que la composición reticulante, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son diferentes, puede prepararse comprendiendo las siguientes etapas:

a) mezclar un aldehído multifuncional A con una urea cíclica U para llevar a cabo una reacción de adición

b) añadir un alcohol alifático R<sup>1</sup>.OR, y eterificar en condiciones ácidas

c) eterificar más en condiciones ácidas con un alcohol alifático añadido R<sup>2</sup>-OH que tiene al menos un átomo de carbono más en su molécula que los que hay en R<sup>1</sup>-OH,

30 en el que cualquiera o ambas de las etapas b) y c) pueden repetirse una vez o más de una vez.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los alcoholes alifáticos R-OH útiles para la invención tienen al menos un grupo hidroxílico, y desde uno hasta doce átomos de carbono. Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferiblemente lineales o ramificados, son  
35 preferiblemente monoalcoholes y tienen preferiblemente desde uno hasta doce, preferiblemente desde uno hasta ocho átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o más de -O-, -NR<sup>n</sup>-, -S-, en el que R<sup>n</sup> representa H, o un grupo alquílico que tiene desde uno hasta seis átomos de carbono, con la condición de que dos átomos de -O- o dos átomos de -S- no estén inmediatamente adyacentes. Los alcoholes preferidos son metanol, etanol, n- e iso-propanol, y los butanoles isoméricos, particularmente n-butanol, e iso-butanol, n-hexanol, o 2-etilhexanol. Otros alcoholes preferidos son éter-alcoholes de fórmula R<sup>3</sup>-(O-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>m</sub>-OH en la que R<sup>3</sup> es un grupo alquílico que tiene  
40 preferiblemente desde uno hasta cuatro átomos de carbono, h es un número entero de 2 a 4, y m es un número entero de 1 a 10, tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetilico de trietilenglicol, o éter monometílico de dipropilenglicol. Entre los alcoholes alifáticos cíclicos, es preferido el ciclohexanol. Una pequeña cantidad, es decir, hasta una fracción de masa de 10 % de los alcoholes alifáticos usados, puede ser difuncional o polifuncional (con una funcionalidad de tres o más).

45 Al menos dos diferentes de tales alcoholes R<sup>1</sup>-OH y R<sup>2</sup>-OH han de usarse para preparar un producto de reacción al menos parcialmente eterificado UA, de ureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A, siendo la relación molar  $n(R^1-OH)/n(R^2-OH)$  de estos desde 1 mol / 99 moles hasta 99 moles / 1 mol, preferiblemente desde 10 moles / 90 moles hasta 90 moles / 10 moles, y particularmente de manera preferible desde 25 moles / 75 moles hasta 75 moles / 25 moles. El alcohol alifático R<sup>2</sup>-OH tiene al menos un átomo de carbono en su molécula más que los que hay en  
50 R<sup>1</sup>-OH. En una realización preferida, se usa metanol como R<sup>1</sup>OR, en la que R<sup>2</sup>-OH puede ser etanol, o uno de sus homólogos superiores con hasta doce átomos de carbono, que incluyen monoalcoholes alifáticos ramificados y cíclicos. Los preferidos como R<sup>2</sup>-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 éter-alcoholes tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetilico de  
55 trietilenglicol, o éter monometílico de dipropilenglicol. Si se usa metanol como R<sup>1</sup>OH, la relación molar  $n(R^1-OH) / n(R^2-OH)$  de estos es especialmente de manera preferible desde 15 moles / 85 moles hasta 45 moles / 55 moles,

preferiblemente desde 20 moles / 80 moles hasta 40 moles / 60 moles. Es preferido además que el alcohol R<sup>1</sup>-OH sea significativamente miscible en agua, lo que significa que mezclas de agua y R<sup>1</sup>-OH formen fases mixtas homogéneas. Es preferido además que el alcohol R<sup>2</sup>-OH tenga como máximo una solubilidad limitada en agua, significando una solubilidad limitada que la fase acuosa no contenga una fracción de masa de más de 30 % del alcohol R<sup>2</sup>-OH.

R<sup>2</sup> tiene al menos un átomo de carbono más que R<sup>1</sup>, y la relación entre el número de grupos -OR y la suma del número de grupos -OH y el número de grupos -OR que son sustituyentes sobre los átomos de carbono carbonílico del aldehído A en el producto de reacción UA es al menos 50 %, preferiblemente más de 60 %, particularmente de manera preferible más de 65 %, y especialmente preferido, al menos 75 %, siendo el número de grupos -OR la suma del número de grupos -OR<sup>1</sup> y el número de grupos -OR<sup>2</sup>.

Cuando se menciona un "átomo de C carbonílico del aldehído multifuncional", esto incluye también el mismo átomo carbonílico que después de la reacción de adición con el grupo amídico en la urea cíclica se transforma en un átomo de carbono unido a un átomo de nitrógeno, y con un sustituyente -OH o -OR, dependiendo de si ha producido o no una eterificación.

Es preferido además que el grado de eterificación del producto de reacción **UA**, medido como la relación  $n(\text{RO-}) / n(\text{U})$  entre la cantidad de sustancia  $n(\text{RO-})$  de grupos alcoxi y la cantidad de sustancia  $n(\text{U})$  de urea cíclica U unida químicamente en los productos de reacción, sea al menos 1,1 moles/mol, medido por <sup>13</sup>C-RMN como se detalla más adelante.

Es preferido además que el producto de reacción UA tenga una relación entre la cantidad de sustancia de grupos >NH residuales y la cantidad de sustancia de restos derivados de la urea cíclica U no superior a 0,2 moles/mol.

Los aldehídos multifuncionales A tienen al menos dos grupos de aldehído, obedeciendo a la fórmula OHC-R'-CHO en el caso de un aldehído difuncional, y son preferiblemente de naturaleza alifática. R' es en este caso un enlace directo o un radical alifático divalente con desde uno hasta diez átomos de carbono. "Multifuncional" se usa para indicar, en el contexto de esta invención, una molécula que tiene más de un grupo funcional. 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 de masa de al menos 50 % de glioxal, particularmente preferido, al menos 70 % de glioxal. El glioxal puede usarse para esta invención en disolución acuosa, como sólido anhidro que ha de enfriarse ya que su temperatura de fusión es 15 °C, o en forma de su dímero o trímero, opcionalmente en forma sólida hidratada como dihidratos, o en forma de sus productos de adición con sulfitos o hidrógenosulfitos, que se descomponen en condiciones ácidas.

Las ureas cíclicas U que pueden usarse conforme a la presente invención tienen al menos un grupo -CO-NH- sin sustituir. Estas ureas cíclicas U son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos con un elemento de estructura -NH-CO-NH- dentro de una estructura de anillo, siendo el número total de átomos del anillo preferiblemente de 5 a 7 (etilenurea, 1,2-propilenurea, 1,3-propilenurea, 1,4-butilenurea o tetrametilenurea). Particularmente preferida es la etilenurea o una mezcla que comprende etilenurea, especialmente una mezcla que comprende al menos una fracción de masa de 50 % de etilenurea. En el caso de un compuesto bicíclico, la estructura más simple es glicolurilo o acetilendiurea. Estas ureas cíclicas pueden estar sustituidas, preferiblemente con grupos alquílicos, sobre los átomos de N o C, o ambos, teniendo los restos alquílicos preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono. Al menos uno de los átomos de nitrógeno debe permanecer sin sustituir, para permitir la reacción con la molécula funcional de aldehído. Preferiblemente, la al menos una urea cíclica U se selecciona del grupo U1 que consiste en etilenurea, 1,2-propilenurea, hidantoína también conocida como glicolilurea, ácido parabánico también conocido como oxalilurea, y glicolurilo, y del grupo U2 que consiste en las ureas cíclicas U1 que tienen adicionalmente al menos un sustituyente R<sup>3</sup> sobre al menos uno de los átomos de nitrógeno o carbono de dichas ureas cíclicas U1, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno esté sin sustituir, y el sustituyente R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en grupos alquílicos lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

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

Se ha encontrado que cuando se usan ureas cíclicas purificadas en vez de calidades disponibles comercialmente, por ejemplo, etilenurea comercial que tiene aproximadamente 96 % de pureza (la fracción de masa de etilenurea en un producto disponible comercialmente es  $(96.0 \pm 0.5) \%$ ), tanto el color como la estabilidad del producto de reacción con aldehídos multifuncionales se mejoran. La purificación puede hacerse mediante los procedimientos convencionales, tales como recristalización, extracción, adsorción y reacciones de intercambio iónico, destilación, o sublimación, y preferiblemente mediante cristalización desde el estado fundido, teniendo este último procedimiento las ventajas de un bajo consumo de energía, una alta producción por litro y hora "space-time yield", y una buena calidad constante.

En el procedimiento conforme a la invención, pueden realizarse las siguientes medidas adicionales preferidas, individualmente, o en cualquier combinación:

- se carga en primer lugar el aldehído multifuncional A,
  - se carga en primer lugar la urea cíclica,
  - puede añadirse agua al aldehído multifuncional A, o a la urea cíclica U, o a su mezcla
- 5
- el pH de la mezcla del aldehído multifuncional A y la urea cíclica U puede ajustarse a desde 5,0 hasta 8,0, preferiblemente desde 5,5 hasta 7,5, y particularmente de manera preferible, desde 6,2 hasta 6,8,
  - La mezcla de la urea cíclica U y el aldehído multifuncional puede calentarse desde temperatura ambiente hasta menos de 80 °C, preferiblemente, entre 35 °C y 50 °C,
- 10
- la masa de la urea cíclica U y la masa de aldehído A presentes en la mezcla de reacción se eligen preferiblemente de tal modo que se cumple la siguiente condición para la relación entre la cantidad de sustancia  $n$  (-CHO) de grupos de 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**:
- 0,8 moles/mol  $\leq n(-CHO) / n(-CO-NH-) \leq 1,40$  moles/mol
- y particularmente de manera preferible,
- 1,0 mol/mol  $\leq n(-CHO) / n(-CO-NH-) \leq 1,30$  moles/mol,
- 15
- el alcohol alifático R<sup>1</sup>-OH se añade preferiblemente en una cantidad tal que la relación entre la cantidad de sustancia de alcohol R<sup>1</sup>-OH,  $n(R^1-OH)$  y la cantidad de sustancia de grupos de aldehído en el aldehído multifuncional A es desde 0,6 moles/mol hasta 20 moles/mol,
  - el segundo alcohol R<sup>2</sup>-OH se añade después de haberse usado una etapa de eterificación en la que se ha usado R<sup>1</sup>-OH,
- 20
- el pH durante la reacción de eterificación o alquilación es preferiblemente inferior a 5, particularmente de manera preferible inferior a 3,0,
  - la eterificación se lleva a cabo preferiblemente entre 25 °C y 100 °C, lo más preferiblemente entre 40 °C and 45 °C,
- 25
- el agua formada durante la eterificación y el alcohol que no ha reaccionado se retiran durante o después de la eterificación, preferiblemente mediante destilación a presión reducida, y más preferiblemente, a una temperatura entre 50 °C y 80 °C
  - si se retiran agua y alcohol durante la eterificación, el alcohol preferiblemente se recicla.
- 30
- después de la reacción de eterificación y una retirada opcional del alcohol sin reaccionar y del agua, la mezcla de reacción se enfría preferiblemente para obtener una disolución de un producto de reacción al menos parcialmente eterificado, de un aldehído multifuncional alifático A y una urea cíclica U,
  - después de una etapa de eterificación, la mezcla de reacción se neutraliza, el alcohol sin reaccionar se separa de la mezcla de reacción neutralizada, y el material restante se somete a una etapa de eterificación adicional, y
- 35
- la relación entre la cantidad de sustancia  $n(-O-R^2)$  de grupos alcoxi -O-R<sup>2</sup> y la cantidad de sustancia  $n(-O-R^1)$  de grupos alcoxi -O-R<sup>1</sup> en el producto eterificado de este procedimiento está entre 0,11 moles/mol y 20 moles/mol.
- Se han obtenido resultados particularmente buenos cuando se combinan dos o más de estas realizaciones preferidas.
- 40
- En el procedimiento, el procedimiento por el que se prepara la composición del agente de reticulación usando las siguientes etapas:
- a) mezclar un aldehído multifuncional A con una urea cíclica U para llevar a cabo una reacción de adición
  - b) añadir un alcohol alifático R<sup>1</sup>-OH, y eterificar en condiciones ácidas
  - c) añadir un alcohol alifático R<sup>2</sup>-OH adicional que tiene al menos un átomo de carbono más en su molécula que los que hay en R<sup>1</sup>-OH, y eterificar en condiciones ácidas,

en el que cualquiera o ambas etapas b) y c) pueden repetirse una o más de una vez, se prefiere además que la relación entre la cantidad de sustancia  $n(-O-R^2)$  de grupos alcoxi  $-O-R^2$  y la cantidad de sustancia  $n(-O-R^1)$  de grupos alcoxi  $-O-R^1$  en el producto eterificado de este procedimiento esté entre 0,11 moles/mol y 20 moles/mol.

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

Un procedimiento preferido para preparar el producto de reacción UA

comprende las siguientes etapas

10 a) mezclar un aldehído multifuncional A con una urea cíclica U para llevar a cabo una reacción de adición, opcionalmente, en la presencia de un codisolvente que no reaccione con ninguno del aldehído multifuncional A, la urea cíclica U, y el producto de reacción UA, y opcionalmente además, retirar el agua,

b) añadir un alcohol alifático  $R^1-OH$ , y eterificar en condiciones ácidas

c) añadir un alcohol alifático  $R^2-OH$  adicional que tiene al menos un átomo de carbono más en su molécula que los que hay en  $R^1-OH$ , y eterificar en condiciones ácidas,

en el que cualquiera o ambas de las etapas b) y c) pueden repetirse una vez o más veces.

15 Se ha encontrado que la repetición de una etapa de eterificación en cualquiera de estos procedimientos, es decir, la adición de alcohol y una eterificación adicional después de la retirada opcional del agua y el alcohol sin reaccionar, aumenta el grado de eterificación. Esta repetición es particularmente preferible en el caso de que se use un solo alcohol para la eterificación. Por lo tanto, un método preferido es una eterificación doble, triple o múltiple, seleccionándose el número de repeticiones para alcanzar el grado deseado de eterificación.

20 eterificación repetidas pueden hacerse simplemente añadiendo más alcohol, y opcionalmente, más catalizador ácido, a la mezcla de reacción, y continuar la reacción, o la mezcla de reacción, después de una etapa de eterificación puede enfriarse, neutralizarse, retirarse el alcohol sin reaccionar, y opcionalmente el agua, y luego, puede añadirse más alcohol y catalizador ácido para la siguiente etapa de eterificación.

25 En una variante preferida, después de una etapa de eterificación, al menos una parte de alcohol sin reaccionar y opcionalmente, al menos una parte del agua presente, y opcionalmente además, al menos una parte del al menos un disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionen con grupos de aldehído, grupos  $-CO-NH-$ , o grupos hidroxílicos, es retirado mediante destilación azeotrópica, en la que se añade un disolvente que es inmisible con el agua de modo que forma una fase separada de una fase acuosa que contiene al menos una parte del agua separada por destilación, en la que la fase diferente de la fase acuosa es reciclada hasta el destilador, o vuelve al reactor.

30

También se ha encontrado que pueden prepararse productos de reacción de mayor masa molar UA mediante una variante del procedimiento, en la que en la etapa a), la cantidad de aldehído multifuncional A añadido es inferior a 90 % de la cantidad estequiométrica que se necesita, preferiblemente entre 20 % y 80 % de la cantidad estequiométrica que se necesita, y particularmente de manera preferible, entre 30 % y 70 % de la cantidad estequiométrica que se necesita, y que después de la etapa a), se añade una cantidad adicional de aldehído multifuncional A y se hace reaccionar con la mezcla de reacción que se forma en la etapa a), en la que la cantidad total del aldehído multifuncional A añadida se elige de tal modo que la relación entre la cantidad de sustancia de grupos de aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído multifuncional A y la cantidad de sustancia de grupos  $n(-CO-NH)$  en la urea cíclica U es desde 0,8 moles/mol hasta 1,40 moles/mol, particularmente de manera preferible desde 1,0 mol/mol hasta 1,30 moles/mol.

35

40

En una variante preferida, la mezcla de urea cíclica U, aldehído multifuncional A, y opcionalmente, agua o disolvente, es concentrada antes o durante la reacción, retirando los constituyentes volátiles mediante destilación o destilación a presión reducida.

45 En una variante aún más preferida, durante o después de la etapa a) y/o durante o después de la etapa b), al menos una parte del alcohol sin reaccionar  $R^1OH$  y/o agua se retiran por destilación.

Se ha encontrado además que la reacción entre la urea cíclica U y el aldehído multifuncional A puede llevarse a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente que no reaccione con la urea cíclica U, el aldehído alifático multifuncional A, y el producto de reacción UA de estos. Los disolventes útiles son compuestos aromáticos y sus mezclas, tales como xilenos isómeros, sus mezclas, también con tolueno y etilbenceno, ésteres aromáticos y alifáticos, parafinas y sus mezclas, hidrocarburos ramificados alifáticos, y éteres alifáticos lineales, ramificados y cíclicos. Estos disolventes pueden usarse también para retirar agua en una destilación azeotrópica a partir de los productos de partida, que pueden añadirse en forma de sus disoluciones acuosas, o de hidratos.

50

Los productos de reacción obtenidos de este modo pueden combinarse como composición reticulante con resinas aglutinantes que contienen tanto disolvente como agua con funcionalidad de hidrógeno activo (preferiblemente

grupos hidroxílicos o de ácidos carboxílicos). Cuando se usa metanol o etanol, solo o en combinación, como alcohol eterificante, las composiciones reticulantes resultantes son particularmente útiles en combinación con resinas reticulables que contienen agua. El uso de alcoholes de más alto peso molecular tales como propanol o butanol hace la composición reticulante más compatible con resinas reticulables que contienen disolvente. Se encontró que las composiciones reticulantes preparadas conforme a la invención tiene una mayor reactividad, y pueden usarse para endurecer incluso a temperatura ambiente, y que el aspecto de las películas endurecidas también es favorable para los agentes de reticulación conforme a la presente invención, en amarillez, brillo y nebulosidad.

Las composiciones de revestimiento se preparan mezclando el producto de reacción UA con una resina aglutinante polimérica con átomos de hidrógeno activo, es decir, al menos uno de grupos hidroxílicos, grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxílicos, grupos de carbamato, grupos de amida, grupos de imida, grupos amino, grupos imino, grupos de mercaptano o grupos de fosfina. La mezcla resultante se homogeniza, y se aplica a un sustrato mediante pulverización, aplicación con pincel, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillos, baño, deposición electroforética, pulverización con polvo o pulverización electrostática.

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

Se ha verificado que las composiciones reticulantes conforme a la invención puede combinarse con resinas aglutinantes que contienen disolvente o que contienen agua con átomos de hidrógeno activo (también se hace referencia colectivamente a estas resinas de aquí en adelante como "material con hidrógeno activo"), que son preferiblemente átomos de hidrógeno en una funcionalidad de hidroxilo o ácido carboxílico, o ambas, particularmente con una resina alquídica con funcionalidad de hidroxilo o ácido carboxílico, resinas acrílicas con funcionalidad de hidroxilo o ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funcionalidad de hidroxilo, y resinas epoxídicas con funcionalidad de hidroxilo, para generar una composición endurecible que puede usarse como constituyente para una composición de revestimiento. Como estas composiciones reticulantes son activas ya a temperatura ambiente (de 20 °C a 25 °C) cuando se catalizan apropiadamente, son particularmente útiles para endurecer revestimientos sobre sustratos termosensibles, tales como papel, cartón, textiles, piel, madera, aglomerado de madera, y también plásticos, que incluyen materiales compuestos, termoendurecibles y termoplásticos. También funcionan, desde luego, como reticulantes para composiciones de revestimiento que se usan sobre sustratos tales como metales, piedra, yeso, vidrio, cerámica, y hormigón, que permiten mayores temperaturas de endurecimiento. La aplicación de dicha composición reticulante en combinación con las resinas aglutinantes mencionadas anteriormente, y opcionalmente, también catalizadores, puede considerarse también cuando la temperatura de endurecimiento o los ahorros de energía son un problema. Aditivos usuales tales como disolventes orgánicos, agentes coalescentes, antiespumantes, agentes de nivelación, cargas, estabilizadores a la luz, pigmentos, agentes de control de flujo, agentes antidescaascarilladores, agentes antisedimentación, agentes humectantes, conservantes, plastificantes, agentes desmoldeantes e inhibidores de corrosión pueden, desde luego, usarse en composiciones de revestimiento que comprenden las composiciones reticulantes de la presente invención.

Los catalizadores adecuados son preferiblemente catalizadores ácidos, particularmente los 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 p-toluensulfónico (pTSA), ácido dodecilbenzenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA), y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA), que también pueden bloquearse con aminas volátiles. Particularmente preferidos son N-metilsulfonil-p-toluensulfonamida (MTSI), ácido p-toluensulfónico (pTSA), ácido dodecilbenzenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA), y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNDSA). También pueden usarse, desde luego, catalizadores ácidos bloqueados, en los que el ácido es liberado, por ejemplo, mediante calentamiento, tales como ésteres de ácido o productos de reacción de ácidos y compuestos con funcionalidad de epóxido. Los catalizadores particularmente útiles son catalizadores ácidos, tales como ácido toluensulfónico, o ácido dinonilnaftalenodisulfónico, que usualmente se disuelven en alcohol.

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

Los ejemplos de resinas carboxifuncionales incluyen la resina sólida de poliéster carboxiterminal CRYLCOAT® (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ). Las resinas adecuadas que contienen grupos amino, amido, de carbamato o de mercaptano, que incluyen grupos que se pueden convertir en ellos, son en general bien conocidos por las personas de habilidad normal en la técnica, y pueden prepararse mediante métodos conocidos, que incluyen copolimerización de un monómero funcionalizado adecuadamente con un comonómero capaz de copolimerizar con él.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse mediante cualquiera de las técnicas conocidas, tales como pulverización, baño, aplicación con pincel, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, y usando una racleta. Si se formulan como sólidos, pueden usarse también como agentes de reticulación en composiciones de revestimiento por polvo, y pueden aplicarse mediante los métodos usuales, tales como pulverización electrostática o pulverización con polvo.

La composición de revestimiento o composición endurecible puede contener también, como ingrediente opcional, un medio tal como un medio líquido para ayudar en la aplicación uniforme y transporte de la composición endurecible. Cualquiera o todos los ingredientes de la composición endurecible pueden estar en contacto con el medio líquido. Es particularmente preferido un medio líquido que sea un disolvente para al menos uno de los ingredientes de la composición endurecible. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres, éteres, amidas, alcoholes, agua, compuestos con una pluralidad de grupos funcionales tales como los que tienen un grupo de éter y de éster, y sus mezclas.

Las composiciones endurecibles de la presente invención pueden emplear un medio líquido tal como un disolvente, o pueden emplear ingredientes sólidos como en revestimientos con polvo, que típicamente no contienen líquidos. El contacto con el sustrato, al que también se hace referencia como "revestimiento" puede llevarse a cabo mediante baño, pulverización, aplicación con almohadilla, aplicación con pincel, revestimiento con rodillos, revestimiento mediante flujo, revestimiento por cortina, electrorrevestimiento o pulverización electrostática.

Las composiciones de revestimiento líquido o en polvo y un sustrato que ha de revestirse se ponen en contacto aplicando la composición endurecible sobre el sustrato mediante un método adecuado, por ejemplo, mediante pulverización en el caso de las composiciones líquidas y mediante revestimiento electrostático en el caso de las composiciones en polvo. En el caso de los revestimientos con polvo, el sustrato cubierto con la composición en polvo se calienta hasta al menos la temperatura de fusión de la composición endurecible, forzándola a fundirse y fluir, y a formar un revestimiento uniforme sobre el sustrato. A partir de aquí se endurece completamente mediante más aplicación de calor, típicamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 240 °C, durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente cinco minutos a aproximadamente treinta minutos, y preferiblemente durante un periodo de tiempo en el intervalo de diez minutos a veinte minutos.

En el caso de las composiciones líquidas, se deja que el disolvente se evapore al menos parcialmente, para producir un revestimiento uniforme sobre el sustrato. A partir de aquí, se deja que el sustrato revestido endurezca a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 240 °C, o de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 150 °C, durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente veinte segundos a aproximadamente treinta días, dependiendo de la temperatura usada para obtener una película endurecida. En una realización particularmente ventajosa, las composiciones endurecibles de la presente invención pueden termoendurecerse a temperaturas inferiores, preferiblemente entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 150 °C, o entre aproximadamente 65 °C y aproximadamente 110 °C.

Otra realización de esta invención es una composición endurecible que contiene agua, que comprende una composición endurecible como se ha descrito anteriormente, y agua. La composición endurecible que contiene agua puede permitir la formación de una dispersión, emulsión, emulsión inversa, o disolución de los ingredientes de la composición endurecible. La composición endurecible que contiene agua puede contener opcionalmente un tensioactivo, un agente emulsionante, un dispersante, o sus mezclas.

La fracción de masa de sólidos totales presentes en la composición endurecible que contiene agua es usualmente desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 60 %, preferiblemente desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 55 %, y más preferido, desde aproximadamente 25 % hasta aproximadamente 50 %, basado en la masa total de la composición.

La relación de masa entre el material que contiene hidrógenos activos y el agente de reticulación UA presente en la composición endurecible que contiene agua es usualmente desde aproximadamente 99 : 1 hasta aproximadamente 1 : 1, preferiblemente desde 95 : 5 hasta aproximadamente 60 : 40, y más preferido, desde aproximadamente 90 : 10 hasta aproximadamente 70 : 30.

La relación entre la masa de tensioactivo presente en la composición endurecible que contiene agua y la masa total del material que contiene hidrógenos activos en la composición es usualmente desde aproximadamente 0 % hasta aproximadamente 10 %, preferiblemente desde aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 5 %, y más preferido, desde aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 2,0 %.

- Los componentes de disolvente en la composición endurecible que contiene agua son disolventes tales como agua y un codisolvente opcional. Los ejemplos de tales codisolventes opcionales son disolventes mencionados anteriormente en la presente memoria, en la medida que sean solubles en agua o miscibles en agua en la cantidad usada. Los codisolventes preferidos para la composición que contiene agua son alcoholes y glicol-éteres. La cantidad de codisolvente que puede usarse preferiblemente se expresa como la relación entre la masa de codisolvente y la suma de las masas del material que contiene hidrógenos activos y del agente de reticulación UA en la composición endurecible que contiene agua, desde 0 % hasta aproximadamente 30 %, más preferiblemente, desde aproximadamente 2 % hasta aproximadamente 25 %, y particularmente preferido, desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 15%.
- Los tensioactivos, agentes emulsionantes y/o dispersantes son moléculas que tienen una parte hidrófoba (A) y una parte hidrófila (B). Pueden tener cualquiera de las estructuras moleculares A-B, A-B-A, B-A-B, etc., en las que un guion indica un enlace químico entre una parte A y una parte B. Típicamente, la parte hidrófoba puede ser un resto alquílico o alcarílico, un bloque de poli(propilenoxi), un bloque de polidimetilsiloxano o un bloque de fluorocarbono. La parte hidrófila de un tensioactivo no iónico es un bloque no iónico soluble en agua, típicamente un bloque de poli(etilenoxi) o un bloque de polímero hidroxilado. La parte hidrófila de un tensioactivo aniónico es típicamente un grupo ácido que se convierte en un grupo aniónico por adición de una base. Grupos ácidos típicos son ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfóricos que forman iones de carboxilato, iones de sulfonato, iones de fosfonato e iones de fosfato. Las bases típicas usadas para ionizar los ácidos son NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH y una variedad de aminas terciarias, tales como trietilamina, triisopropilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, y similares.
- Los tensioactivos aniónicos que pueden usarse incluyen, por ejemplo, sales de ácidos grasos, ésteres de ácido sulfúrico o sulfonatos de alcoholes de más alto peso molecular, preferiblemente desde ocho hasta dieciocho átomos de carbono y sales de metales alcalinos de los mismos, alquilbencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico y formalina, dialquisulfonasuccinatos, fosfatos de alquilo, y poli(oxietileno)-sulfatos. Son particularmente preferidas, por ejemplo, sales de ácidos grasos tales como oleato potásico, y una sal de éster de ácido sulfúrico de alcoholes de más alto peso molecular tal como dodecilsulfato sódico.
- Los tensioactivos catiónicos incluyen, por ejemplo, sales de alquilamina, sales de amonio cuaternario, y poli(oxietileno)-alquilaminas. Particularmente preferidas son sales de amonio cuaternario tales como cloruro de dodeciltrimetilamonio o cloruro de cetiltrimetilamonio.
- Los tensioactivos anfóteros incluyen alquilbetaínas tales como dodecilbetaína y estearilbetaína.
- Los tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, poli(oxietileno)alquil éteres, poli(oxietileno)alquilfenol éter, ésteres de ácidos grasos de alcoholes de azúcar o sus derivados tales como sorbitano (mezcla de productos de deshidratación de sorbitol), éster de ácidos grasos de sorbitano poli(oxietileno), tal como monolaurato o monoestearato de sorbitano poli(oxietileno), un éster acrílico polioxietileno, un copolímero en bloque de (oxietileno-oxipropileno) y un monoglicérido de ácidos grasos.
- Los materiales que contienen hidrógenos activos particularmente preferidos útiles para composiciones endurecibles que contienen agua, son resinas acrílicas hidroxifuncionales con un índice de acidez de entre 3 mg/g y 20 mg/g, y un índice de hidroxilo de entre 20 mg/g y 80 mg/g, y una fracción de masa de sólidos de entre 40 % y 55 %, tales como Roshield® 1024.
- Las composiciones endurecibles de esta invención pueden emplearse como revestimientos en las áreas generales de revestimientos, tales como fabricación de primeros equipos (OEM), que incluyen revestimientos para automoción, revestimientos industriales generales que incluyen revestimientos para mantenimiento industrial, revestimientos arquitectónicos, revestimientos para equipos agrícolas y de la construcción (ACE), revestimientos en polvo, revestimientos de bobinas, revestimientos de latas, revestimientos de madera y revestimientos para restauración en automoción de baja temperatura de endurecimiento. Se pueden usar como revestimientos para cables, aparatos, partes de automoción, muebles, tuberías, maquinaria, y similares. Las superficies adecuadas incluyen metales tales como acero y aluminio, plásticos que incluyen termoplásticos y termoendurecibles, madera, cerámica y vidrio. También pueden usarse en aplicaciones electrónicas, que incluyen revestimientos para circuitos impresos metalizados, superficies semiconductoras, pantallas y envoltorios para circuitos electrónicos.
- Las composiciones endurecibles de la presente invención son particularmente adecuadas para revestir sustratos termosensibles, tales como plásticos y madera, que pueden cambiar o destruirse completamente a las altas temperaturas de endurecimiento predominantes en las composiciones termoendurecibles de la técnica anterior.
- Un método adicional de uso del producto de reacción UA es un agente de reticulación para sustratos seleccionados del grupo que consiste en papel, textiles, madera, aglomerado de madera, piel, o materiales celulósicos, método que comprende mezclar al menos uno de catalizadores, cargas, agentes humectantes, disolventes y diluyentes, con el producto de reacción UA, para formar una composición reticulante, y aplicar la composición reticulante al sustrato.

La aplicación puede hacerse preferiblemente mediante impregnación, baño, inmersión, aplicación con pincel, o aplicación con rodillos.

Realizaciones aún más preferidas se describen en las reivindicaciones.

5 La invención descrita y que se reivindica en la presente memoria no ha de limitarse en alcance por las reivindicaciones específicas que se describen en la presente memoria, ya que estas realizaciones pretenden ilustrar varios aspectos de la invención. Cualquier realización equivalente pretende estar dentro del alcance de esta invención. Desde luego, diversas modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas en la presente memoria, serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Tales modificaciones también pretenden caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## 10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin tener la intención de limitarla. Todas las concentraciones (valores) y relaciones expresadas en "%" son fracciones de masa (relación entre la masa  $m_B$  de una sustancia específica B y la masa  $m$  de la mezcla, en el caso de una concentración o, y la masa  $m_D$  de la segunda sustancia D, en el caso de una relación). El índice de acidez se define, conforme a la norma DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación  
15 entre la masa  $m_{\text{KOH}}$  de hidróxido potásico que se necesita para neutralizar la muestra que se examina, 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 índice de hidroxilo se define conforme a la norma DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación entre la masa de hidróxido potásico  $m_{\text{KOH}}$  con el mismo número de grupos hidroxílicos 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  
20 "mg/g". Las viscosidades dinámicas se midieron en la escala Gardner-Holt, y se convirtieron a unidades del SI (mPa·s). GO significa glioxal, y EU etilenurea.  $n$  es el símbolo para la cantidad física "cantidad de sustancia" con la unidad del SI "mol".  $M$  es el símbolo para la cantidad física "masa molar" con la unidad del SI "kg/mol".

Los análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN se han hecho con un espectrómetro Bruker-Oxford Avance II 400 NMR con una sonda de 100 mm. Las muestras se prepararon diluyendo los productos de reacción con aproximadamente la misma masa de dimetilsulfóxido- $d_6$ .  
25

La medida de la masa molar de los productos de reacción UA se hizo mediante cromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución (HPSEC), o cromatografía de filtración en gel, usando tetrahidrofurano como disolvente, a una concentración de la muestra de 1 g/100 ml, un caudal de 1,0 ml/min, una temperatura de columna de 40 °C, y detección refractométrica, usando un equipo de columnas cargadas con microesferas de poliestireno reticulado con un diámetro de partículas 5  $\mu\text{m}$ , con tamaños de poro de 100 nm (1 $\times$ ), 50 nm (2 $\times$ ), y 10 nm (3 $\times$ ), proporcionando un intervalo de medida desde 100 g/mol hasta 50 kg/mol, para calibración con patrones de poliestireno. La recogida de datos y los análisis se hicieron con un programa informático proporcionado por el sistema Polymer Standards Service WinGPC.  
30

Ejemplo 1: Resina mixta de metil y butil éter de 2-imidazolidinona-etanodial

35 Se preparó una resina conforme a la invención mediante el siguiente procedimiento:

363 g (2,6 moles) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción de masa de soluto de 40 %) se cargaron en un recipiente de reacción con purga de nitrógeno, y el pH se ajustó a 6,2 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción de masa de sólidos de 10 %. Se añadieron 207 g (2,18 moles) de etilenurea (2-imidazolidinona hemihidratada, sólido), y la mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 40 °C y 45 °C y se mantuvo durante tres horas con agitación. Al final de las tres horas se añadieron 464 g (14,5 moles) de metanol. El pH se ajustó a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con una fracción de masa de soluto de 25 %), y la temperatura de la reacción subió luego y se mantuvo a (48  $\pm$  3) °C durante tres horas. Al final de tres horas de metilación, se añadieron 998 g (13,5 moles) de 1-butanol, y el pH se reajustó a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso como anteriormente. La temperatura de la reacción se mantuvo de nuevo a (48  $\pm$  3) °C durante una hora y luego, el exceso de metanol y butanol se retiró lentamente a presión reducida (25,333 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg que disminuyeron hasta 120 mm de Hg) hasta que se hubo retirado una fracción de masa de aproximadamente 36 % a 40 % de la masa de reacción total. La mezcla de reacción restante se enfrió luego a aproximadamente 35 °C, y el pH de la mezcla de reacción se ajustó luego a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido sódico con una fracción de masa de sólidos de 25 %. La temperatura de la reacción se subió luego a (55  $\pm$  5) °C y se continuó con la retirada del exceso de metanol y butanol a presión reducida (16 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg que disminuyeron hasta 50 mm de Hg) hasta que se obtuvieron una viscosidad dinámica de aproximadamente 300 mPa·s y una fracción de masa de sólidos de 63 %. La disolución de producto resultante se filtró.  
40  
45  
50

55 El grado de eterificación de la disolución reticulante de color amarillo pajizo resultante (814 g) se determinó por análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN como  $n(\text{-O-alkilo}) / n(\text{EU}) = 1,92$  moles/mol; "EU" quiere decir etilenurea, su masa molar se determinó por HPSEC como  $M_w = 1553$  g/mol, en el que  $M_w$  quiere decir masa molar promedio en peso. La fracción del área en la gráfica de diferencia de índice de refracción frente al volumen de elución proporcionado comúnmente

en un análisis de exclusión por tamaño de alta resolución, al que también se hace referencia como cromatografía de filtración en gel, del intervalo de masa molar bajo, a saber, por debajo de una masa molar de 1 kg/mol, fue 34,1 %. El color según la escala de Hazen (determinado conforme a la norma DIN-ISO 6271) fue 383. La relación entre la cantidad de sustancia  $n$ (-O-Bu) de grupos de  $n$ -butoxi y la cantidad de sustancia  $n$ (-O-Me) de grupos de metoxi en los productos de reacción fue 2,7 moles/mol.

Este producto de éter mixto, cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento superficial endurecido a temperatura ambiente y con calor, dio como resultado películas de revestimiento con buen aspecto y propiedades de resistencia satisfactorias, comparables con formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como agentes de reticulación. Se encontró que su estabilidad de formulación estaba al menos a la par con formulaciones reticulantes de amino-resinas comerciales.

Ejemplo comparativo 2:

Etil éter de resina de 2-imidazolidinona-etanodial, preparado conforme a la patente de EE.UU. 4.284.758 (ejemplo 4)

Se preparó una resina conforme al ejemplo 4 de la patente de EE.UU. 4.284.758 mediante el procedimiento siguiente:

Se cargaron 290 g (2 moles) de una disolución acuosa de glioxal de 40 % en un reactor de 1 l, y el pH se ajustó a 6,3 con 1,1 g (0,013 moles) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 176 g (2 moles) de etilenurea, el pH se ajustó a 6,4 con ácido sulfúrico acuoso de 25 % y la temperatura de reacción se subió a  $(55 \pm 5)$  °C. Después de 2 horas la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C, y se añadieron 288 g (6,25 moles) de etanol. El pH de la mezcla se ajustó a aproximadamente 3,0 añadiendo 1,0 g (0,010 moles) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de la reacción se subió luego y se mantuvo a reflujo durante 3 horas para llevar a cabo la etilación. Tras enfriamiento hasta de 29 °C a 30 °C, el pH de la disolución de resina se ajustó a aproximadamente 7,1 con 3,2 g (0,20 moles) de una disolución acuosa de hidróxido sódico de 25 %.

El producto filtrado fue una disolución de color amarillo oscuro (aproximadamente 745 g) con una viscosidad Gardner-Holt de A-B igual a 60 mPa·s, y una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 45 %. Su grado de eterificación y masa molar del producto reticulante se determinaron por análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN y HPSEC, como  $n$ (-O-alquilo) /  $n$ (EU) = 1,00 mol/mol, y 1840 g/mol, respectivamente. El valor del color según la escala de Hazen APHA del producto reticulante, determinado de acuerdo con la norma DIN ISO 6271, fue 468.

Ejemplo comparativo 3:

Butil éter de resina de 2-imidazolidinona-etanodial, preparado conforme a la patente de EE.UU. 4.284.758 (ejemplo 4)

Se preparó una resina conforme al ejemplo 4 de la patente de EE.UU. 4.284.758 mediante el procedimiento siguiente:

Se cargaron 290 g (2 moles) de una disolución acuosa de glioxal con una fracción de masa de sólidos de 40 % en un reactor de 1 l, y el pH se ajustó a 6,3 por adición de 0,69 g (8 mmoles) de bicarbonato sódico sólido. Se añadieron 176 g (2 moles) de etilenurea, el pH se ajustó a 6,5 por adición de una disolución acuosa de 25% de ácido sulfúrico, y la temperatura de reacción se subió a  $(55 \pm 5)$  °C. Después de dos horas, la mezcla de reacción se enfrió a 38 °C, y se añadieron 462 g (6,23 moles) de 1-butanol. Se formó una mezcla de reacción no homogénea con una masa de resina viscosa opaca. El pH de la mezcla se ajustó a 3,0 por adición de 0,65 g (6,5 mmoles) de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura de la reacción se subió luego y se mantuvo a reflujo durante tres horas para llevar a cabo la butilación. Tras enfriamiento hasta 30 °C, el pH de la disolución de resina se ajustó a aproximadamente 7,0 g por adición de 2,0 g (10,2 mmoles) de una disolución acuosa de hidróxido sódico de 25 %. La disolución de producto resultante se filtró.

El producto fue una emulsión de color amarillo oscuro (aproximadamente 900 g) con una viscosidad Gardner-Holt de F que es equivalente a 140 mPa·s, y una fracción de masa calculada de sólidos de 40 %.

El grado de eterificación de la resina en la emulsión amarilla resultante se determinó por  $^{13}\text{C}$ -RMN como  $n$ (-O-alquilo) /  $n$ (EU) = 0,95 moles/mol, y su masa molar se determinó por HPSEC como  $M_w = 4300$  g/mol.

Este producto se evaluó luego en aplicaciones de revestimiento de superficies, dando como resultado películas de mal aspecto y bajo brillo y propiedades de resistencia insatisfactorias. Este experimento indica que el procedimiento no es adecuado para la eterificación con alcoholes de más alto peso molecular.

Ejemplo 4: Preparación de composiciones de revestimiento

Se prepararon composiciones de revestimiento usando los ingredientes listados en la tabla 1 siguiente. La resina alquídica con poco aceite basada en aceite de coco (Beckosol® 12035, Reichhold Industries, Inc.) se cargó en un recipiente, se equipó con un dispositivo de mezclado adecuado, seguido de adición del disolvente y de la cantidad necesaria de catalizador (ácido  $p$ -toluensulfónico "pTSA", disuelto en isopropanol, o alternativamente ácido

dinonilnaftalenodisulfónico "DNNSA", disuelto en isobutanol). Los agentes de reticulación de los ejemplos 1 y 3, respectivamente, se añadieron junto con más disolvente cuando fue necesario, y se agitó para proporcionar formulaciones de revestimiento con una fracción de masa de sólidos de 45 % y una relación de masa total entre el aglutinante y el agente de reticulación de 70/30.

5 Tabla 1. Composiciones de revestimiento

formulación de revestimiento	4.1	4.3
agente de reticulación de ejemplo	1	3
masa de agente de reticulación en g	21,4	33,8
masa de resina aglutinante <sup>1</sup> en g	52,5	52,5
metoxipropanol en g	0,9	0
pTSA <sup>2</sup> en g	2,25	4,5
etanol en g	22,9	0
1-butanol en g	0	9,2
1 resina alquídica de poco aceite basada en aceite de coco, índice de acidez de 12 mg/g, índice de hidroxilo de 155 mg/g, disolución al 60 % en xileno (Beckosol ® 12-035, Reichhold Chemicals)		
2 disolución de ácido p-toluensulfónico, 40 % en isopropanol		

10 Las películas se prepararon aplicando la composición de revestimiento de los ejemplos 4.1 y 4.3 a la superficie de 101,6 mm × 152,4 mm (4" x 6") de paneles limpios de vidrio y tarjetas LENETA blancas, y usando un rodillo de revestimiento en forma de alambre enrollado "wire-wound coating bar" n° 65, para estirar la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. Los paneles revestidos se dejaron luego evaporar a temperatura ambiente durante veinticuatro horas en condiciones ambiente (20 °C a 25 °C), o durante cinco minutos a 65 °C, y las propiedades de la película se determinaron veinticuatro horas más tarde. El aspecto de la película se juzgó visualmente, en el que las películas de revestimiento señaladas con "malo" tenían una superficie irregular, y la película de revestimiento señalada con "bueno" tenía una superficie lisa transparente y sin arrugas. La dureza de la película se determinó usando una máquina de ensayos BYK Gardner Pendulum Hardness Tester - dureza según el método König (medida conforme a la norma ASTM D 4366, equivalente a la norma DIN EN ISO 1522). Los resultados resumidos en la tabla 2 se obtuvieron tras endurecimiento a temperatura ambiente (23 °C):

15 Tabla 2. Prestaciones de revestimiento

formulación de revestimiento	4.1	4.3
aspecto de la película	bueno	malo
dureza según el método König	101 s	38 s

20 Ejemplo 5. Resina mixta de metil y butil éter de 2-imidazolidinona-etanodial

25 72.5 g (0,5 moles) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción de masa de soluto de 40 %) se cargaron en un recipiente de reacción con purga de nitrógeno, y el pH se ajustó a 6,2 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción de masa de sólidos de 10 %. Se añadieron 48 g (0,5 moles) de etilurea hemihidratada (2-imidazolidinona hemihidratada, sólido), y la mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 40 °C y 45 °C y se mantuvo durante tres horas con agitación, y se mantuvo adicionalmente durante la noche a temperatura ambiente. Se añadieron luego 370 g (5,0 moles) de n-butanol. La masa de reacción se convirtió en una masa resinosa pegajosa no homogénea, y se adhirió a las paredes del matraz y agitador. La mezcla se acidificó a un pH por debajo de 3,0 añadiendo 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado y se calentó a 50 °C

5 durante dos horas sin ninguna disolución de la masa resinosa. En este punto se cargaron 220 g (6,8 moles) de metanol en el reactor, y el pH se ajustó a desde 2,5 hasta 2,8 por adición de 0,25 g de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se calentó a 50 °C, tras lo cual la masa resinosa se disolvió lentamente en dos horas. El pH de la mezcla de reacción se ajustó luego a 6,7 por adición de una disolución acuosa de hidróxido sódico con una fracción de masa de sólidos de 25 %. La temperatura de la reacción se subió luego a (55 ± 5) °C para la retirada del exceso de metanol y butanol a presión reducida (16 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg que disminuyeron hasta 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo una fracción de masa de sólidos de 70 %. La disolución de producto resultante se filtró.

10 El grado de eterificación de la disolución reticulante amarilla resultante (106 g) se determinó por <sup>13</sup>C-RMN como  $n(-O\text{-alquilo}) / n(\text{EU}) = 1,68$  moles/mol, y su masa molar se determinó por HPSEC como  $M_w = 1820$  g/mol. La relación entre la cantidad de sustancia de grupos de n-butoxi y la cantidad de sustancia de grupos de metoxi en los productos de reacción fue 0,22 moles/mol.

15 Este producto de éter mixto, cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento superficial endurecido a temperatura ambiente y con calor, dio como resultado películas de revestimiento con buen aspecto, propiedades de resistencia satisfactorias, comparables con formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como agentes de reticulación, y una estabilidad de formulación superior.

20 Aunque el producto del ejemplo 5 es una resina de éter mixta obtenida mediante la adición por etapas de alcoholes para eterificación, tiene el problema de falta de homogeneidad, como se observa en el ejemplo. El ejemplo 6 siguiente demuestra que la eterificación por etapas que usa metanol como el primer alcohol alquilante, seguido de eterificación con un alcohol de más alto peso molecular, atenúa la formación de una masa resinosa pegajosa no homogénea.

Ejemplo 6: Resina mixta de metil y butil éter de 2-imid pulverización con polvo azolidinona-etanodial

25 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, haciendo reaccionar 1,2 moles de glioxal con 1 mol de etilenurea hemihidratada purificada mediante recristalización, y alquilando usando metanol como el primer alcohol y n-butanol como el segundo alcohol. La disolución de producto resultante se filtró. El producto fue una resina viscosa transparente con una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 62 %. Su color según la escala de Hazen APHA fue 128, notablemente inferior al del agente de reticulación preparado a partir de etilenurea sin purificar (ejemplo 1), aunque el color de la propia etilenurea no mejoró visiblemente en la etapa de recristalización.

30 El grado de eterificación se determinó por <sup>13</sup>C - RMN como  $n(-O\text{-alquilo}) / n(\text{EU}) = 2,23$  moles/mol, y la masa molar se determinó por HPSEC como  $M_w = 2500$  g/mol. La relación entre la cantidad de sustancia de grupos de n-butoxi y la cantidad de sustancia de grupos de metoxi en los productos de reacción fue 19,3 moles/mol. Como con el producto del ejemplo 1, este producto de éter mixto del ejemplo 6, cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento superficial endurecido a temperatura ambiente y con calor, dio como resultado películas de revestimiento con buen aspecto, propiedades de resistencia satisfactorias, comparables con formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como agentes de reticulación, y una estabilidad de formulación superior.

Ejemplo 7: Resina mixta de metil y etil éter de 2-imidazolidinona-etanodial

40 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, haciendo reaccionar 1 mol de glioxal con 1 mol de etilenurea hemihidratada, y alquilando luego usando metanol como el primer alcohol y etanol como el segundo alcohol. La disolución de producto resultante se filtró. El producto fue una resina viscosa transparente con una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 76 %.

45 El grado de eterificación se determinó por <sup>13</sup>C - RMN como  $n(-O\text{-alquilo}) / n(\text{EU}) = 1,83$  moles/mol, y la masa molar se determinó por HPSEC como  $M_w = 1506$  g/mol. La relación entre la cantidad de sustancia de grupos de etoxi y la cantidad de sustancia de grupos de metoxi en los productos de reacción fue 7 moles/mol. Como con el producto del ejemplo 1, este producto de éter mixto del ejemplo 7, cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento superficial endurecido a temperatura ambiente y con calor, dio como resultado películas de revestimiento con buen aspecto, propiedades de resistencia satisfactorias, comparables con formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como agentes de reticulación, y una estabilidad de formulación superior.

50 Los productos que se ilustran en los ejemplos 1, 5, 6, y 7 usaron el hemihidrato como forma sólida de la etilenurea. Las investigaciones han mostrado que el producto de reacción inicial de glioxal con etilenurea puede prepararse, aislarse y almacenarse a temperaturas ambiente o por debajo de la ambiente durante tres a cuatro semanas antes del uso en las etapas de eterificación. Opcionalmente, este producto intermedio puede secarse para aumentar la fracción de masa de sólidos desde aproximadamente 40 % hasta 100 %, y el producto semiseco sólido puede usarse posteriormente en las etapas de eterificación. Las investigaciones han mostrado además que una forma líquida de etilenurea puede usarse también eficazmente en este procedimiento. También pueden usarse disoluciones acuosas de etilenurea hemihidratada con una fracción de masa de sólidos desde 10 % hasta 60 % conforme al procedimiento de esta invención. Se ha encontrado que cuando se usan ureas cíclicas purificadas, particularmente etilenurea con muy bajas cantidades de impurezas alcalinas, se mejora el color del producto de reacción con aldehídos multifuncionales. La purificación puede hacerse mediante los procedimientos usuales tales

## ES 2 545 628 T3

como recristalización, cristalización desde el estado fundido, extracción, destilación o sublimación, formación de complejos, adsorción o intercambio iónico de las impurezas a partir de una disolución acuosa.

Ejemplo 9: Preparación de composiciones de revestimiento

- 5 Se prepararon composiciones de revestimiento usando los ingredientes listados en la tabla 3 siguiente. La resina alquídica con poco aceite basada en aceite de coco se cargó en un recipiente, se equipó con un dispositivo de mezclamiento adecuado, seguido de adición del disolvente y la cantidad necesaria de catalizador (pTSA en isopropanol o DNDSA en isobutanol). Los agentes de reticulación de los ejemplos 5 a 7 se añadieron junto con más disolvente cuando fue necesario, y se agitó para proporcionar una formulación de revestimiento con una fracción de masa de sólidos de 50 % (9.1, agente de reticulación del ejemplo 5) y de 45% (9.2 y 9.3, agentes de reticulación de los ejemplos 6 y 7), y una relación de masa total entre el aglutinante y el agente de reticulación de 70/30.

Tabla 3. Composiciones de revestimiento

composición de revestimiento	9.1	9.2	9.3
agente de reticulación de ejemplo	5	6	7
masa de agente de reticulación en g	21,3	21,7	17,8
masa de resina aglutinante <sup>1</sup> en g	58,1	52,5	52,5
masa de disolvente <sup>2</sup> en g	0,1	0,9	0,9
masa de disolución de catalizador <sup>3</sup> en g	2.7 <sup>31</sup>	0.93 <sup>2</sup>	2.3 <sup>31</sup>
masa de 1-butanol en g	10,8	9,1	9,1
masa de etanol en g	7,0	0	17,4
masa de acetato de butilo en g	0	14,9	0
1 resina alquídica de poco aceite basada en aceite de coco, Beckosol ® 12-035, Reichhold Industries, Inc.			
2 el disolvente es metoxipropanol			
3 el catalizador es: 31: pTSA o 32: DNDSA, cada uno de 40 % en disolución, como se ha explicado anteriormente,			

- 15 Las películas se prepararon aplicando la composición de revestimiento de los ejemplos 9.1 a 9.3 a la superficie de 101,6 mm × 152,4 mm (4" x 6") de paneles limpios de vidrio y a paneles de acero con electrodeposición "ED6060" de primera calidad, usando un rodillo de revestimiento en forma de alambre enrollado "wire-wound coating bar" nº 65, para estirar la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. Los paneles revestidos se dejaron luego evaporar a temperatura ambiente durante veinticuatro horas en condiciones ambiente (20 °C) en la primera serie, o se endurecieron, para la segunda serie, durante cinco minutos a 65 °C, y las propiedades de la película se determinaron veinticuatro horas más tarde. El aspecto de la película se juzgó visualmente, en el que las películas de revestimiento señaladas con "malo" tenían una superficie irregular, y la película de revestimiento señalada con "bueno" tenía una superficie lisa transparente y sin arrugas. La dureza de la película se determinó usando una máquina de ensayos BYK Gardner Pendulum Hardness Tester - dureza según el método König (medida conforme a la norma ASTM D 4366, y su resistencia a la metil etil cetona (MEK) mediante el número de frotamientos dobles hasta el daño y hasta el fallo (retirada de más de 50 % de la película de revestimiento), deteniéndose el ensayo a los 200 frotamientos dobles. Se obtuvieron los resultados listados en la tabla 4:

Tabla 4. Prestaciones de revestimiento

composición de revestimiento	9.1	9.2	9.3
agente de reticulación de ejemplo	5	6	7

endurecimiento a temperatura ambiente			
sustrato	ED6060	vidrio	ED6060
aspecto de la película	bueno	bueno	bueno
dureza después de 24 h en s	112	95	no medido
endurecido a 65 °C durante cinco minutos			
sustrato	ED6060	vidrio	ED6060
dureza después de 24 h en s	123	no medido	143
resistencia a la metil etil cetona (MEK)	200	no medido	200
estabilidad de formulación	>48 h	>48 h	>48 h

#### Ejemplo 10. Propiedades de las composiciones de revestimiento que contienen agua

Se preparó una composición para formar películas transparentes usando una dispersión de resina acrílica que contiene agua (RoShield® 1024 de The DOW Chemical Company, resina acrílica dispersada en agua, con una fracción de masa de sólidos de 50 %, con un índice de hidroxilo de 41 mg/g y un índice de acidez de 10 mg/g), mezclando conjuntamente los siguientes ingredientes: se añadieron 21,9 g de la disolución reticulante del ejemplo 8 con una fracción de masa de sólidos de 62 % a 63 g de la dispersión acrílica, y se mezclaron. Luego, se añadieron 0,9 g de metoxipropanol a la mezcla de resina acrílica y agente de reticulación, y se agitó bien. Finalmente, se añadieron 4,5 g de la disolución de 40 % de pTSA en isopropanol y 9,7 g de agua, y se mezclaron para proporcionar una formulación de revestimiento transparente, con una fracción de masa de sólidos de 45 % y una relación entre la masa de resina acrílica y la masa del agente de reticulación de 70/30.

Se prepararon películas aplicando la composición de revestimiento preparada de este modo a la superficie de 76,2 mm × 152,4 mm (3" x 6") de un panel de vidrio para un ensayo de dureza y un ensayo de resistencia a la metil etil cetona (MEK), usando un rodillo de revestimiento en forma de alambre enrollado "wire-wound coating bar" nº 52 para estirar la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. El panel revestido se dejó evaporar luego a temperatura ambiente durante quince minutos. Los revestimientos se dejaron endurecer en la primera serie durante veinticuatro horas en condiciones ambiente (20 °C), y en la segunda serie se endurecieron durante cinco minutos a 65 °C, y se midieron 24 horas más tarde. La dureza de la película se determinó usando una máquina de ensayos BYK Gardner Pendulum Hardness Tester, dureza según el método König, medida conforme a la norma ASTM D 4366, y su resistencia a la metil etil cetona (MEK) mediante el número de frotamientos dobles hasta el daño y hasta el fallo (retirada de más de 50 % de la capa de revestimiento), deteniéndose el ensayo a los 200 frotamientos dobles.

Se encontraron los siguientes resultados:

Para el endurecimiento a temperatura ambiente, el espesor de la película fue de 46 µm (0,0018 pulgadas); la dureza según el método König fue de 96 s, y la resistencia a la metil etil cetona (MEK) fue de 200 frotamientos dobles. Para un endurecimiento a 65 °C durante cinco minutos, el espesor de la película seca fue de 46 µm (0,0018 pulgadas), la dureza según el método König fue de 104 s, y la resistencia a la metil etil cetona (MEK) fue de 165 frotamientos dobles. En ambos casos, la película de revestimiento fue uniforme y brillante, y no mostró defectos en la superficie.

Ejemplo 11. Resina mixta de metil y butil éter de 2-imidazolidinona-etanodial, usando una disolución acuosa de etilurea.

Se preparó una resina conforme a la invención mediante el siguiente procedimiento:

363 g (2,6 moles) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción de masa de soluto de 40 %) se cargaron en un recipiente de reacción con purga de nitrógeno, y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción de masa de sólidos de 10 %. Se añadieron 518 g (2,1 moles) de una disolución acuosa de etilurea hemihidratada (con una fracción de masa de soluto de 40 %), y la mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 40 °C y 45 °C, y se mantuvo durante tres horas con agitación. Al final de las tres horas se añadieron 464 g (14,5 moles) de metanol. El pH se ajustó a 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con una fracción de masa de soluto de 25 %), y la temperatura de la reacción subió luego y se mantuvo a (48 ± 3) °C durante tres horas.

Al final de tres horas de metilación, se añadieron 998 g (13,5 moles) de 1-butanol, y el pH se reajustó a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso como anteriormente. La temperatura de la reacción se mantuvo de nuevo a  $(48 \pm 3)$  °C durante una hora y luego, el exceso de metanol y butanol se retiró lentamente a presión reducida (25,333 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg que disminuyeron hasta 120 mm de Hg) hasta que se hubo retirado una fracción de masa de aproximadamente 38 % de la masa de reacción total. La mezcla de reacción restante se enfrió luego a 35 °C, y el pH de la mezcla de reacción se ajustó luego a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido sódico con una fracción de masa de sólidos de 25 %. La temperatura de la reacción se subió luego a  $(55 \pm 5)$  °C y se continuó la retirada del exceso de metanol y butanol a presión reducida (16 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg que disminuyeron hasta 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo una fracción de masa de sólidos de 60 %. La disolución de producto resultante se filtró.

La resina resultante tuvo una viscosidad conforme a Gardner - Holt designada como "L", equivalente a 300 mPa s, el grado de eterificación determinado por  $^{13}\text{C}$ -RMN fue  $n(\text{OR}) / n(\text{EU}) = 1,86$  moles/mol, la relación de cantidad de sustancia entre grupos de butoxi y metoxi fue  $n(\text{OBu}) / n(\text{OMe}) = 5,6$  moles/mol, y la masa molar promedio en peso, determinada por HPSEC, fue de 2427 g/mol.

En otra realización de esta invención, se encontró sorprendentemente que cuando la carga de glioxal se dividió, la reacción con etilenurea procedió con fluidez, dando como resultado la formación de un producto no eterificado de una masa molar más alta y una distribución diferente de masa molar. De este modo, el segundo aspecto de la invención trata sobre la preparación de una resina condensada de etilenurea-glioxal eterificada, haciendo reaccionar etilenurea con glioxal añadido en dos etapas distintas. Esto se ilustra con el ejemplo 12.

Ejemplo 12. Resina mixta de metil y butil éter de 2-imidazolidinona-etanodial dividiendo la adición de glioxal (GO:EU = 1,1 : 1, cargada como (0,8 + 0,3) : 1,0)

Se preparó una resina conforme a la invención mediante el siguiente procedimiento:

197,2 g (1,36 moles) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción de masa de soluto de 40 %) se cargaron en un recipiente de reacción con purga de nitrógeno, y el pH se ajustó a 6,5 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción de masa de sólidos de 10 %. se añadieron 161,5 g (1,7 moles) de etilenurea hemihidratada (95,1 g/mol, 2-imidazolidinona, sólido) a temperatura ambiente durante un periodo de cincuenta y dos minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C y se observó un proceso exotérmico suave hasta 37 °C, junto con un aumento de pH de 0,8. Se subió la temperatura a 45 °C y se mantuvo durante una a tres horas. Se detuvo el calentamiento y se dejó que la temperatura de reacción se enfriara a temperatura ambiente durante cuatro horas. Se cargaron lentamente en el matraz 93 g (0,64 moles) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción de masa de soluto de 40 %) mientras se seguía el pH. El pH se ajustó a 6,5 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción de masa de sólidos de 10 %. Se observó un proceso exotérmico suave hasta 35 °C. La temperatura se mantuvo a 35 °C durante una hora. Luego, se detuvo el calentamiento y se dejó que la temperatura de reacción se enfriara a temperatura ambiente durante cuatro horas. La disolución de producto resultante se filtró. Se aisló una disolución de color amarillo pajizo del producto de adición sin eterificar, con una viscosidad dinámica de aproximadamente 820 mPa·s y una fracción de masa de sólidos de 57,8 %. Se encontró que la masa molar promedio en peso  $M_w$  era 1281 g/mol.

Se cargaron 185,6 g del producto sin eterificar anterior con una fracción de masa de soluto de 57,8 % en un recipiente de reacción con purga de nitrógeno. Se añadieron 159 g (4,96 moles) de metanol. El pH se ajustó a aproximadamente 2,5 por adición de ácido sulfúrico acuoso con una fracción de masa de soluto de 25 %), y la temperatura de la reacción subió luego y se mantuvo a  $(48 \pm 3)$  °C durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se añadieron 307 g (4,15 moles) de 1-butanol, y el pH se reajustó a aproximadamente 2,8 por adición de ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de la reacción se mantuvo de nuevo a  $(48 \pm 3)$  °C durante dos horas y luego, el exceso de metanol y butanol se retiró lentamente a presión reducida (25,333 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg que disminuyeron hasta 120 mm de Hg) hasta que se hubo retirado una fracción de masa de aproximadamente 38 % de la masa de reacción total. La mezcla de reacción restante se enfrió luego a aproximadamente 35 °C, y el pH de la mezcla de reacción se ajustó luego a 6,5 por adición de una disolución acuosa de hidróxido sódico con una fracción de masa de sólidos de 25 %. La temperatura de la reacción se subió luego a  $(55 \pm 5)$  °C y se continuó con la retirada del exceso de metanol y butanol a presión reducida (16 kPa lentamente disminuyeron linealmente hasta 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg que disminuyeron hasta 50 mm de Hg) hasta que se obtuvieron una viscosidad dinámica de aproximadamente 230 mPa·s y una fracción de masa de sólidos de 60 %. La disolución de producto resultante se filtró.

El grado de eterificación de la disolución reticulante de color amarillo pajizo resultante (240 g) se determinó por análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN como  $n(\text{-O-alquilo}) / n(\text{EU}) = 2,26$  moles/mol; y se determinó la masa molar por HPSEC como  $M_w = 1660$  g/mol. La fracción del área en la gráfica de diferencia de índice de refracción frente al volumen de elución proporcionado comúnmente en un análisis de exclusión por tamaño de alta resolución (al que también se hace referencia como cromatografía de filtración en gel) del intervalo de masa molar bajo (por debajo de una masa molar de 1 kg/mol) fue 32 %. La relación entre la cantidad de sustancia de grupos de n-butoxi y la cantidad de sustancia de grupos de metoxi en los productos de reacción fue 1,73 moles/mol.

Este producto de éter mixto cuando se evaluó en aplicaciones de revestimiento superficial endurecido a temperatura ambiente y con calor, dio como resultado películas de revestimiento con buen aspecto, propiedades de resistencia satisfactorias, comparables con formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como agentes de reticulación, y una estabilidad de formulación superior.

- 5 En otra realización de la invención, se encontró que los agentes de reticulación de esta invención proporcionaron un endurecimiento eficaz a temperatura elevadas (150 °C o superiores) útiles en aplicaciones de revestimiento superficial a alta temperatura.

Ejemplo 13. Preparación de composiciones de revestimiento pigmentadas

10 Las composiciones de revestimiento se prepararon como sigue: se añadieron 244 g de pigmento de TiO<sub>2</sub> a 329 g de una resina acrílica que contiene disolvente, VIACRYL® SC 303/65 XB con un índice de acidez de 12 mg/g y un índice de hidroxilo de 80 mg/g, y se dispersaron en un mezclador de paletas Cowles a 2000 min<sup>-1</sup>, hasta lograr un tamaño de partículas inferior a 25 µm (número de finura de molienda según la escala Hegman de al menos 6). La mezcla resultante se diluyó con 61 g de 1-butanol y 80 g de isopropanol, y se añadieron 15 g de una disolución de catalizador, que comprende la sal de diisopropanolamina del ácido p-toluensulfónico, disuelta en etilenglicol, con una fracción de masa de soluto de 35 %, seguido de 12 g de metoxipropanol. Luego, se añadieron 146 g de la disolución reticulante del ejemplo 1 a la resina acrílica pigmentada que contiene disolvente, seguido de 113 g de disolvente de acetato de metoxipropanol, para proporcionar una formulación de revestimiento con una fracción de masa de sólidos de 55 %, y una relación de masa total entre el aglutinante y el agente de reticulación de 70/30. La relación entre la masa de pigmento y la masa de aglutinante en esta composición de revestimiento 13.1 fue 0,8.

20 También se prepararon formulaciones pigmentadas con una resina reticulante de melamina-formaldehído altamente metilada (composición de revestimiento 13.3, 165 g de acetato de metoxipropanol, 94 g de resina reticulante, relación entre la cantidad de sustancia  $n_{MeO}$  de grupos de metoxi y la cantidad de sustancia  $n_F$  de grupos derivados de formaldehído y la cantidad de sustancia  $n_M$  de restos derivados de melamina es 5,0 : 5:8 : 1, la fracción de masa de material monomérico es 59 %). Las películas se prepararon aplicando la composición de revestimiento de los ejemplos 13.1 y 13.3 a la superficie de paneles de lámina de acero laminados en frío Bonderite ® 1000, usando un rodillo de revestimiento en forma de alambre enrollado "wire-wound coating bar" n° 40, para estirar la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. Los paneles revestidos se endurecieron luego durante quince minutos a 95 °C, y 150 °C, respectivamente, y se determinaron las propiedades de la película veinticuatro horas más tarde. La dureza de la película se determinó usando una máquina de ensayos BYK Gardner Pendulum Hardness Tester, y la resistencia a la metil etil cetona (MEK) se determinó mediante el número de frotamientos dobles hasta el daño y hasta el fallo (retirada de más de 50 % de la película de revestimiento), deteniéndose el ensayo a los 30 doscientos frotamientos dobles.

La tabla 5 siguiente lista los datos medidos sobre las composiciones de revestimiento 13.1 y 13.3:

Tabla 5. Datos de aplicación

Endurecimiento	composición de revestimiento	13.1	13.3
150 °C, 15 min	Espesor de la película seca en µm	21,1	19,8
	Dureza a la indentación <sup>1</sup> en J (in x lb)	2,41 (21,3)	2,40 (21,2)
	Resistencia a los disolventes <sup>4</sup>	>200	>200
	Dureza con ensayo de péndulo <sup>5</sup> en s	154	162
95 °C, 15 min	Espesor de la película seca en µm	21,3	21,6
	Dureza a la indentación <sup>1</sup> en J (in x lb)	1.40 (12.4)	1,41 (12,5)
	Resistencia a los disolventes <sup>4</sup>	>200	>200
	Dureza con ensayo de péndulo <sup>5</sup> en s	134	131

1 Medida conforme a la norma ASTM D 1474, método A: "Número de dureza Knoop", valores en J y (in×lb)

4 frotamientos dobles con metil etil cetona (MEK) hasta fallo, número máximo 200; "> 200" significa: sin daño a los

## ES 2 545 628 T3

Endurecimiento	composición de revestimiento	13.1	13.3
doscientos frotamientos dobles			
5 dureza con ensayo de péndulo conforme a König, norma ASTM D 4366			

Se puede ver a partir de estos datos que la reticulación con el agente de reticulación conforme a la invención (composición de revestimiento 13.1) está a la par con los sistemas aceptados comercialmente (agente de reticulación de resina de melamina-formaldehído, 13.3).

5

## REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción UA de al menos una urea cíclica U y al menos un aldehído multifuncional A, producto de reacción que tiene como sustituyentes sobre los átomos de carbono carbonílico del aldehído A al menos una clase de grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos de hidroxilo -OH y grupos alcoxi -OR, caracterizado porque los grupos -OR comprende grupos alcoxi -OR<sup>1</sup> y -OR<sup>2</sup>, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan ambos del grupo que consiste en grupos alquílicos lineales, ramificados o cíclicos con desde uno hasta doce átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o más de -O-, -NR<sup>n</sup>-, -S-, en los que R<sup>n</sup> representa H, o un grupo alquílico con desde uno hasta seis átomos de carbono, con la condición de que dos átomos -O- o dos átomos -S- no puedan estar inmediatamente adyacentes, en el que
- 5
- 10 - R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son diferentes uno del otro, y R<sup>2</sup> tiene al menos un átomo de carbono más que R<sup>1</sup>, preparándose el producto de reacción UA mediante un procedimiento que comprende las etapas de
- a) mezclar un aldehído multifuncional A con una urea cíclica U para llevar a cabo una reacción de adición, opcionalmente, en la presencia de un codisolvente que no reaccione con ninguno del aldehído multifuncional A, la urea cíclica U, y el producto de reacción UA, y opcionalmente además, retirar el agua,
- 15 b) añadir un alcohol alifático R<sup>1</sup>-OH, y eterificar en condiciones ácidas
- c) eterificar más en condiciones ácidas con un alcohol alifático añadido R<sup>2</sup>-OH que tiene al menos un átomo de carbono más en su molécula que los que hay en R<sup>1</sup>-OH.
2. El producto de reacción UA de la reivindicación 1, en el que R<sup>2</sup> tiene al menos un átomo de carbono más que R<sup>1</sup>, y la relación entre el número de grupos -OR y la suma del número de grupos -OH y el número de grupos -OR que son sustituyentes sobre los átomos de carbono carbonílico del aldehído A en el producto de reacción UA es al menos 50 %, siendo el número de grupos -OR la suma del número de grupos -OR<sup>1</sup> y el número de grupos -OR<sup>2</sup>.
- 20
3. El producto de reacción UA de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que su grado de eterificación, medido como la relación  $n(\text{RO-}) / n(\text{U})$  entre la cantidad de sustancia  $n(\text{RO-})$  de grupos de alcoxi y la cantidad de sustancia  $n(\text{U})$  de urea cíclica U unida químicamente en los productos de reacción, es al menos 1,1 mol/mol.
- 25
4. El producto de reacción UA de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la relación entre la cantidad de sustancia de grupos >NH residuales y la cantidad de sustancia de restos derivados de la urea cíclica U no es superior a 0,2 moles/mol.
5. El producto de reacción UA de al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aldehído A es glioxal o una mezcla que comprende glioxal.
- 30
6. El producto de reacción UA de al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la urea cíclica U se selecciona del grupo que consiste en etilenurea, 1,3-propilenurea, 1,2-propilenurea, 1,4-butilenurea, glicolurilo, o una mezcla que comprende al menos dos de estos.
7. El producto de reacción UA de la reivindicación 6, caracterizado porque la urea cíclica U se purifica antes de la reacción con el aldehído multifuncional A mediante uno o más procedimientos seleccionados del grupo que consiste en recristalización, extracción, formación de complejos, adsorción y reacciones de intercambio iónico, destilación, sublimación y cristalización desde el estado fundido.
- 35
8. Un procedimiento para preparar el producto de reacción UA de la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son diferentes, que comprende las etapas siguientes
- a) mezclar un aldehído multifuncional A con una urea cíclica U para llevar a cabo una reacción de adición, opcionalmente, en la presencia de un codisolvente que no reaccione con ninguno del aldehído multifuncional A, la urea cíclica U, y el producto de reacción UA, y opcionalmente además, retirar el agua,
- 40 b) añadir un alcohol alifático R<sup>1</sup>-OH, y eterificar en condiciones ácidas
- c) añadir un alcohol alifático R<sup>2</sup>-OH adicional que tiene al menos un átomo de carbono más en su molécula que los que hay en R<sup>1</sup>-OH, y eterificar en condiciones ácidas,
- 45 en el que cualquiera o ambas de las etapas b) y c) se repiten una vez o más veces.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la relación entre la cantidad de sustancia  $n(-\text{O-R}^2)$  de grupos de alcoxi -O-R<sup>2</sup> y la cantidad de sustancia  $n(-\text{O-R}^1)$  de grupos de alcoxi -O-R<sup>1</sup> en el producto eterificado del procedimiento de la reivindicación 8 está entre 0,11 moles/mol y 20 moles/mol.
- 50
10. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque en la etapa a), la cantidad añadida de aldehído multifuncional A está entre 20 % y 80 % de la cantidad estequiométrica que se necesita, y porque 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 añadida de aldehído multifuncional A se elige de tal modo que la relación entre la cantidad de sustancia de grupos de aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído multifuncional A y la cantidad de sustancia de grupos de amida  $n(-CO-NH-)$  en la urea cíclica U es desde 0,8 moles/mol hasta 1,4 moles/mol.

- 5 11. El procedimiento de la reivindicación 8 o de la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla de urea cíclica U, aldehído multifuncional, y opcionalmente, agua o disolvente, se concentra antes o durante la reacción retirando los constituyentes volátiles mediante destilación, o destilación a presión reducida.
- 10 12. El procedimiento de la reivindicación 8 o de la reivindicación 10, caracterizado porque durante o después de la etapa a) y/o durante o después de la etapa b), al menos una parte del alcohol sin reaccionar  $R^1OH$  y/o agua se retira por destilación.
- 15 13. Un método de uso del producto de reacción UA de al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 como agente de reticulación, que comprende mezclar dicho producto de reacción UA con una resina aglutinante que tiene al menos uno de grupos de hidroxilo, grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxílicos, grupos carbamato, grupos de amida, grupos de imida, grupos amino, grupos imino, grupos de mercaptano o grupos de fosfina, homogeneizar, y aplicar la mezcla homogeneizada a un sustrato mediante pulverización, aplicación con pincel, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillos, baño, deposición electroforética, pulverización con polvo o pulverización electrostática.
- 20 14. El método de la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de agua, un disolvente orgánico, un catalizador, un pigmento, una carga, un estabilizador a la luz, un agente coalescente, un antiespumante, un agente humectante, un agente de nivelación, 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 15. como papel, cartón, textiles, piel, madera, aglomerado de madera El método de uso de la reivindicación 13 o reivindicación 14, caracterizado porque el sustrato se selecciona del grupo que consiste en plásticos que incluyen termoplásticos y termoendurecidos, madera, cerámica y vidrio, madera, cerámica y vidrio, aglomerado de madera, piel, textiles, cable de neumáticos, objetos de caucho, papel, cartón, yeso, hormigón y metal, circuitos impresos metalizados, superficies semiconductoras, pantallas, y envoltorios para circuitos electrónicos.
- 30 16. Un método de uso del producto de reacción UA de al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 como agente de reticulación para sustratos seleccionados del grupo que consiste en papel, textiles, madera, aglomerado de madera, piel, o materiales celulósicos, que comprende mezclar al menos uno de catalizadores, cargas, agentes humectantes, disolventes y diluyentes, con el producto de reacción UA, para formar una composición reticulante, y aplicar la composición reticulante al sustrato.
- 35 17. Una mezcla que comprende el producto de reacción UA de al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos una resina aglutinante, teniendo cada uno de los cuales al menos uno de grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales carbamato, grupos funcionales ácidos, grupos funcionales de amida, grupos funcionales de imida, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales mercaptano, o grupos funcionales de fosfina.