

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 756**

51 Int. Cl.:

**C08G 12/36** (2006.01)

**C08G 12/42** (2006.01)

**C08L 61/26** (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 11764932 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2621977**

54 Título: **Producto de reacción no eterificado de una urea cíclica y un aldehído multifuncional**

30 Prioridad:

**30.09.2010 EP 10185095**

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

**21.06.2016**

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 2 574 756 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 no eterificado de una urea cíclica y un aldehído multifuncional

**Campo de la invención**

5 La presente invención se dirige a un producto de reacción no eterificado de una urea cíclica y un aldehído multifuncional. También se dirige a un procedimiento de fabricación de este producto de reacción, y al producto proporcionado por este procedimiento, así como a una composición de revestimiento que comprende dicho producto de reacción, y a un procedimiento de uso de dicha composición de revestimiento para proporcionar un revestimiento sobre un sustrato.

**Antecedentes de la invención**

10 Los revestimientos industriales se utilizan para proteger la superficie de un sustrato contra el deterioro provocado por la acción de la luz, la humedad, el desgaste, el oxígeno atmosférico y otros productos químicos, y para comunicar el aspecto deseado, tal como el color, el brillo y la estructura de la superficie. En muchos casos, tales revestimientos se basan en polímeros orgánicos que muestran una buena adherencia al sustrato y forman una película libre de defectos tales como poros o ampollas. La formación de la película, también denominada el secado, es la transición  
15 de la composición de revestimiento aplicada al estado sólido. La película sólida puede formarse a partir de una solución eliminando del disolvente o desde una dispersión eliminando el agente dispersante, o a partir de una masa fundida por enfriamiento. En este caso, y si no se produce reacción química, esto se conoce como "secado físico". En el secado denominado químico, las reacciones químicas se producen durante la formación de película las cuales conducen a macromoléculas reticuladas. Tal reticulación puede ser causada por la reacción química de  
20 moléculas de baja masa molecular, oligómeros o macromoléculas entre sí mismas, tales como las reacciones de adición o de condensación, o la 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 habitualmente denominados resinas aglutinantes.

25 Una muy conocida clase de agentes de reticulación utilizada junto con resinas aglutinantes que tienen grupos reactivos que contienen hidrógeno activo, tal como grupos hidroxilo y carboxilo, son las denominadas aminorresinas, que son aductos con funcionalidad hidroxilo de aldehídos, generalmente formaldehído, y compuestos amino orgánicos tales como triazinas, de forma particularmente preferible melamina, y urea o derivados de éstos, cuyos grupos hidroxilo están habitualmente, al menos parcialmente, eterificados con alcoholes inferiores tales como metanol, y n-  
30 o iso-butanol. Estos agentes de reticulación tienen el inconveniente de que el formaldehído, entre otros, es liberado durante la reacción de curado o de reticulación. La emisión de formaldehído es medioambientalmente no deseable. Además, muchas de estas aminorresinas necesitan temperaturas normalmente de al menos 80 °C para actuar como agentes de reticulación. El calentamiento a temperaturas tan 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 a base de productos de reacción de ureas cíclicas y aldehídos multifuncionales que tienen al menos dos grupos aldehído que se pueden utilizar en composiciones de revestimiento que comprenden resinas que contienen hidrógeno activo, tales como resinas con funcionalidad hidroxilo alquídicas, acrílicas, de uretano o epoxi, y cuyas composiciones de revestimiento pueden ser curadas con tales agentes de reticulación incluso a temperatura ambiente. Los revestimientos preparados con los mismos mostraron una buena estabilidad frente a disolventes, y no  
40 eran propensos al amarilleamiento. Este procedimiento hace uso de una secuencia de reacción de múltiples etapas, donde en la primera etapa, el componente aldehído se mezcla con un alcohol, y se hace reaccionar en condiciones ácidas llevando a la formación de hemiacetales y acetales, y después en la segunda etapa, esta mezcla se hace reaccionar con una urea cíclica que puede ser preformada o formada in situ. Dependiendo del tiempo de reacción, de las condiciones de reacción, y del tiempo de almacenamiento en la primera etapa, los hemiacetales y acetales  
45 pueden experimentar reacciones de oligomerización, desproporción y condensación, que conducen a la formación de una mezcla de compuestos individuales, tales como mono- y diacetales de glioxal monomérica, dimérica o trimérica, ésteres de ácido glioxílico, y glicolatos. Véase S. Mahajani y M. M. Sharma en Organic Process Research and Development, 1997, n.º 1, páginas 97 a 105; y J. M. Kliegman y R. K. Barnes, J. Org. Chem., Vol. 38 (1973), n.º 3, páginas 556 y siguientes. Se ha encontrado que la composición de esta mezcla es difícil de controlar. Debido  
50 al hecho de que el aldehído se transforma en su acetal o hemiacetal, no hay posibilidad de formar aductos no eterificados.

En la patente de Estados Unidos 4.345.063, se han descrito productos de reacción alquilados de glioxal y una o más ureas cíclicas, en una relación de 1,2 mol a 2,0 mol de glioxal para 1 mol de las ureas cíclicas, las cuales se utilizan como agentes de reticulación de tejidos textiles.

55 En la patente de Estados Unidos 4.395.504, se han descrito productos de reacción de una urea cíclica y glioxal, en una relación de 1,1 mol a 1,5 mol de urea cíclica para 1 mol de glioxal, las cuales se utilizan como adhesivos para tablero de partículas.

En la patente de Estados Unidos 4.395.504, se divulga un sistema de adhesivo sin formaldehído que comprende los

productos de reacción de una urea cíclica y glioxal en una relación de cantidad de sustancia de aproximadamente 1,1 mol:1 mol a 1,5 mol:1 mol. Estos adhesivos pueden utilizarse con preferencia como aglutinantes para tablero de partículas.

- 5 En la publicación de patente japonesa 53-044567, se divulga la reacción de glioxal con urea cíclica (relación molar 2:1) en presencia de un ácido fuerte. Los intentos de los autores de la invención por hacer reaccionar glioxal con etilurea (con una relación de las cantidades de las sustancias de 1,2:1 mol/mol) en presencia de un ácido fuerte llevaron a la formación de un producto sólido gomoso similar a un gel inservible para aplicaciones de revestimiento de superficies.

### Sumario de la invención

- 10 El objetivo de la invención es, por lo tanto, proporcionar una composición de reticulación o agente de curado que no libere, o que tenga una emisión reducida de, formaldehído y/o alcohol, después del curado, en comparación con los agentes de reticulación habituales de resina de melamina-formaldehído, y que permita temperaturas de curado más bajas, preferiblemente inferiores a 80 °C.

Este objetivo se ha conseguido proporcionando una composición de revestimiento según la reivindicación 1.

- 15 Un objetivo adicional de la invención es una composición de revestimiento según la reivindicación 1 en donde la resina reticulable tiene al menos un tipo de grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amida, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales mercaptano, grupos funcionales fosfino y grupos funcionales carbamato, y que comprende además al menos un agente de reticulación (b) seleccionado del grupo que consiste en

- 20 (b1) productos de reacción de una aminotriazina y al menos un aldehído seleccionado del grupo que consiste en monoaldehídos alifáticos y aldehídos alifáticos multifuncionales que tienen la estructura  $Y(CHO)_n$ , donde Y es un resto alifático n-funcional, y n es mayor que 1,

(b2) productos de reacción de urea y/o ureas cíclicas y monoaldehídos alifáticos,

(b3) alcoxycarbonilaminotriazinas

- 25 (b4) isocianatos multifuncionales que pueden estar parcial o completamente bloqueados,

(b5) productos de reacción de fenoles y monoaldehídos alifáticos,

(b6) epóxidos multifuncionales,

(b7) aziridinas multifuncionales,

(b8) carbodiimidas multifuncionales.

- 30 Un objetivo adicional más de la invención es un procedimiento de uso de un producto **UA** de reacción como se describe en la reivindicación 1, solo o en mezcla con al menos un agente de reticulación (b) seleccionado del grupo que consiste en

- 35 (b1) productos de reacción de una aminotriazina y al menos un aldehído seleccionado del grupo que consiste en monoaldehídos alifáticos y aldehídos alifáticos multifuncionales que tienen la estructura  $Y(CHO)_n$ , donde Y es un resto alifático n-funcional, y n es mayor que 1,

(b2) productos de reacción de urea y/o ureas cíclicas y monoaldehídos alifáticos,

(b3) alcoxycarbonilaminotriazinas

(b4) isocianatos multifuncionales que pueden estar parcial o completamente bloqueados,

(b5) productos de reacción de fenoles y monoaldehídos alifáticos,

- 40 (b6) epóxidos multifuncionales,

(b7) aziridinas multifuncionales,

(b8) carbodiimidas multifuncionales.

- 45 como un agente de reticulación en una composición de revestimiento que comprende al menos una resina aglutinante reticulable que tiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos ácido, grupos amino, grupos imino, grupos amida, grupos mercaptano, grupos fosfino y grupos carbamato.

Un objetivo adicional más de la invención es un procedimiento para preparar dicho producto **UA** de la reacción no

5 eterificado como se describe en la reivindicación 1, en donde la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído **A** multifuncional y la cantidad de sustancia de grupos  $n(-CO-NH)$  en la urea **U** cíclica es de 0,2 mol/mol a 4 mol/mol, y en donde la reacción de **U** y **A** se lleva a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente que no tiene grupos funcionales que sean reactivos con dicho, al menos uno, aldehído **A** multifuncional o dicha, al menos una, urea **U** cíclica, o el producto **UA** de la reacción.

10 Un objetivo adicional más de la invención es un procedimiento para fabricar dicho producto **UA** de la reacción no eterificado como se describe en la reivindicación 1, en donde la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído **A** multifuncional y la cantidad de sustancia de grupos  $n(-CO-NH)$  en la urea **U** cíclica es de 0,2 mol/mol a 4 mol/mol, y en donde el procedimiento comprende al menos dos etapas, donde en la primera etapa, la cantidad de aldehído **A** multifuncional utilizada está comprendida entre 20 % y 80 % de la cantidad total de **A**, y que después de la primera etapa, en al menos una etapa adicional, se añaden cantidades adicionales de aldehído **A** multifuncional y se hacen reaccionar con la mezcla de reacción formada en la etapa anterior.

15 Un objetivo adicional más de la invención es un procedimiento como se describe en lo que antecede en donde un disolvente que no tiene grupos funcionales que sean reactivos con dicho, al menos uno, aldehído **A** multifuncional o dicha, al menos una, urea **U** cíclica, o el producto **UA** de reacción se añade a la mezcla de reacción durante la primera etapa, o después de la primera etapa.

20 Un objetivo adicional más de la invención es una composición de revestimiento que comprende una resina aglutinante reticulable que tiene una funcionalidad de hidrógeno activo, y el producto **UA** de reacción como se describe en la reivindicación 1 es un agente de reticulación.

#### 20 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se prefiere que el producto **UA** de reacción tenga una relación de cantidad de sustancia de grupos  $>NH$  residuales frente a la cantidad de sustancia de restos derivados de la urea **U** cíclica no mayor que 0,2 mol/mol.

25 El aldehído **A** multifuncional tiene la fórmula  $OHC-R'-CHO$ , donde  $R'$  puede ser un enlace directo o un radical alifático divalente que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener de uno a veinte átomos de carbono, llevando estas dos opciones para  $R'$  a un aldehído divalente que tiene exactamente dos grupos  $-CHO$ , o un radical alifático divalente que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener de uno a veinte átomos de carbono, y transporta al menos un grupo aldehído  $-CHO$  adicional, cuya última opción lleva a aldehídos trivalentes o polivalentes que tienen al menos tres grupos aldehído.

30 "Multifuncional" se utiliza para indicar, en el contexto de esta invención, una molécula que tiene más de un grupo funcional. Aldehídos preferidos son los aldehídos alifáticos divalentes, en particular glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico y dialdehído glutárico. Especialmente se prefiere glioxal. También es posible utilizar mezclas de estos, preferiblemente mezclas que comprenden una fracción en masa de al menos 50 % de glioxal, y particularmente preferido al menos 70 % de glioxal. Glioxal se puede usar para la presente invención en solución acuosa, como sólido anhidro que tiene que ser enfriado 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 la forma de sus productos de adición con sulfitos o hidrogenosulfitos que se descomponen en condiciones ácidas.

35 La ureas **U** cíclicas que se pueden usar según la presente invención tienen al menos un grupo amídico  $>NH$  no sustituido. Estas ureas **U** cíclicas son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos que tienen 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). En particular se prefiere etilenurea. En el caso de un compuesto bicíclico, la estructura más simple es glicoluril o acetilendiurea. Estas ureas cíclicas pueden estar sustituidas, preferiblemente por grupos alquilo en los átomos de N o de C, o en ambos, teniendo los restos alquilo preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono. Al menos uno de los átomos de nitrógeno debe permanecer no sustituido para permitir la reacción con la molécula con funcionalidad aldehído. Preferiblemente, la, al menos una, urea **U** cíclica se selecciona del grupo **U1** que consiste en etilenurea, 1,2-propilenurea, hidantoína también conocida como glicolilurea, y ácido parabánico también conocido como oxalilurea, y el glicoluril, y del grupo **U2** que consiste en ureas **U1** cíclicas que tienen además al menos un sustituyente  $R^3$  en al menos uno de los átomos de nitrógeno o de carbono de dichas ureas **U1** cíclicas, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno no está sustituido, y el sustituyente  $R^3$  se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

40 En una combinación particularmente preferida se hace reaccionar glioxal con etilenurea, y opcionalmente, bien glioxal, o etilenurea, o ambos, en mezcla con otros aldehídos multifuncionales y/u otras ureas cíclicas.

45 Se ha encontrado que cuando se utilizan ureas cíclicas purificadas en lugar de calidades comercialmente disponibles, por ejemplo, etilenurea comercial que tiene aproximadamente un 96 % de pureza (la fracción en masa de etilenurea en un producto comercialmente disponible es 96,0 ( $\pm$  0,5) %), se mejoran tanto el color como la estabilidad del producto de reacción con aldehídos multifuncionales. La purificación se puede hacer mediante procedimientos habituales, como recristalización, extracción, adsorción y reacciones de intercambio iónico, destilación, o sublimación, o formación de complejos, y preferiblemente por cristalización de masa fundida cuyo

último procedimiento tiene las ventajas de bajo consumo de energía, alto rendimiento de espacio-tiempo, e invariable buena calidad.

5 Se ha encontrado que pueden prepararse productos **UA** de reacción de mayor masa molecular por un procedimiento de múltiples etapas, donde en la etapa a), la cantidad de aldehído **A** multifuncional añadido es menor que 90 % de la cantidad estequiométrica necesaria, preferiblemente entre 20 % y 80 % de la cantidad estequiométrica necesaria, y de forma particularmente preferible, entre 30 % y 70 % de la cantidad estequiométrica necesaria, y que después de la etapa a), se añade una cantidad adicional de aldehído **A** multifuncional y se hace reaccionar con la mezcla de reacción formada en la etapa a) en donde la cantidad total de aldehído **A** multifuncional añadido se escoge de manera que la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído **A** multifuncional y la cantidad de sustancia de grupos  $n(-CO-NH)$  en la urea **U** cíclica es de 0,2 mol/mol a 4,0 mol/mol, preferiblemente de 0,8 mol/mol a 1,40 mol/mol, y especialmente preferido, de 1,0 mol/mol a 1,30 mol/mol.

15 Además, se ha encontrado que la reacción entre la urea **U** cíclica y el aldehído **A** alifático multifuncional puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione ni con la urea **U** cíclica, ni con el aldehído **A** alifático multifuncional ni con el producto **UA** de la reacción de estos. El disolvente se puede añadir a la mezcla de reacción durante la primera etapa, o a la mezcla de reacción después de la primera etapa, en un procedimiento de múltiples etapas. Los disolventes útiles son al menos parcialmente miscibles con agua, lo que significa que forman fases mixtas que contienen una fracción en masa de al menos 5 % de agua, en particular disolventes apróticos polares, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona, ésteres aromáticos y alifáticos, parafinas y sus mezclas, hidrocarburos alifáticos ramificados y éteres alifáticos lineales, ramificados y cíclicos. Estos disolventes se pueden utilizar también para eliminar el agua en una destilación azeotrópica de los productos de partida que se pueden añadir en la forma de sus soluciones acuosas, o de hidratos.

20 En una variante preferida, la mezcla de urea **U** cíclica, aldehído **A** multifuncional, y, opcionalmente, agua o disolvente, se concentra antes de o durante la reacción eliminando los constituyentes volátiles por destilación, o destilación a presión reducida.

25 En el procedimiento según la invención, se pueden realizar las siguientes medidas preferidas adicionales, por separado, o en cualquier combinación:

- el aldehído **A** multifuncional se carga en primer lugar,
- la urea **U** cíclica se carga en primer lugar,
- puede añadirse agua al aldehído **A** multifuncional, o a la urea **U** cíclica, o a su mezcla,
- 30 - puede añadirse un disolvente que no reaccione ni con la urea **U** cíclica, ni con el aldehído **A** alifático multifuncional ni con el producto **UA** de la reacción de estos,
- el pH de la mezcla de aldehído **A** multifuncional y urea **U** cíclica puede ajustarse a de 5,0 a 8,0, preferiblemente 5,5 a 7,5, y de forma particularmente preferible, de 6,2 a 6,8,
- la mezcla de la urea **U** cíclica y aldehído multifuncional puede calentarse a desde temperatura ambiente a menos que 80 °C, preferiblemente, a entre 35 °C y 50 °C,
- 35 - la masa de urea **U** cíclica y la masa de aldehído **A** presentes en la mezcla de reacción se escogen preferiblemente de manera que se cumpla la siguiente condición para la proporción de la cantidad de sustancia  $n(-CHO)$  de grupos aldehído en el aldehído multifuncional, y, en el caso de mezclas de aldehídos, y la cantidad de sustancia de grupos  $-CO-NH-$  en la urea **U** cíclica:
- 40  $0,2 \text{ mol/mol} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 4 \text{ mol/mol}$

y de forma particularmente preferible,

$$1,0 \text{ mol/mol} \leq n(-CHO)/n(-CO-NH-) \leq 1,30 \text{ mol/mol}.$$

45 En una variante preferida, al menos una parte del agua presente y, opcionalmente adicional, al menos una parte del, al menos uno, disolvente que no tiene grupos reactivos que reaccionen con grupos aldehído, grupos amida o grupos hidroxilo, se elimina por destilación azeotrópica en donde se añade un disolvente que sea inmisible con agua de manera que se forme una fase separada de una fase acuosa que contiene al menos una parte del agua separada por destilación, en donde la fase diferente de la fase acuosa se recicla todavía a destilación o de vuelta al reactor.

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

50 Se ha encontrado, además, que la reacción entre la urea **U** cíclica y el aldehído **A** alifático multifuncional puede llevarse a cabo, preferiblemente, en presencia de un disolvente que no reaccione ni con la urea **U** cíclica, ni con el aldehído **A** alifático multifuncional ni con el producto **UA** de la reacción de estos. Los disolventes útiles son

5 compuestos aromáticos y mezclas de los mismos, tales como los xilenos isómeros, mezclas de los mismos, también con tolueno y etilbenceno, ésteres aromáticos y alifáticos, parafinas y sus mezclas, hidrocarburos alifáticos ramificados y éteres alifáticos lineales, ramificados y cíclicos, y en particular, disolventes apróticos polares tales como dimetilformamida o dimetilacetamida o N-metilpirrolidinona. Estos disolventes se pueden utilizar también para eliminar el agua en una destilación azeotrópica a partir de los productos de partida que se pueden añadir en forma de sus soluciones acuosas, o de hidratos.

También es posible eliminar disolventes y agua completamente de la mezcla de reacción para producir un polvo que pueda utilizarse como un agente de reticulación o un agente de curado en composiciones de revestimiento en polvo.

10 Los productos de reacción así obtenidos se pueden combinar como composición de agente de reticulación tanto con resinas aglutinantes de base disolvente como de base acuosa que tienen funcionalidad de hidrógeno activo (preferiblemente grupos hidroxilo o de ácido carboxílico). Se encontró que las composiciones de agentes de reticulación preparadas según la invención tienen una mayor reactividad y se pueden utilizar, en combinación con un catalizador apropiado, para curar incluso a temperatura ambiente, y que el aspecto de las películas curadas es también favorable para los agentes de reticulación según la presente invención, en el amarilleamiento, brillo y nebulosidad.

15 Las composiciones de revestimiento se preparan mezclando el producto **UA** de reacción con una resina aglutinante polimérica que tenga átomos de hidrógeno activos, es decir, al menos uno de los grupos hidroxilo, grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, grupos carbamato, grupos amida, grupos imida, grupos amino, grupos imino, grupos mercaptano o grupos fosfino. La mezcla resultante es homogeneizada, y aplicada a un sustrato por pulverización, con brocha, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento por cuchilla, revestimiento con rodillo, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.

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

25 En una variante preferida adicional, una mezcla de los productos **UA** de reacción y al menos uno de los reticulantes (b) como se ha detallado anteriormente se suministra como una composición reticulante, donde la temperatura de activación del agente de reticulación (a) y la temperatura de activación del agente de reticulación (b) difieren en al menos 10 K, donde la temperatura de activación del agente de reticulación (a) es inferior a la temperatura de activación del agente de reticulación (b).

30 Cuando se usan tales mezclas de productos **UA** de reacción y al menos uno de los agentes de reticulación (b) como se ha detallado, la relación de la masa  $m(\mathbf{UA})$  del producto **UA** de reacción frente a la masa  $m(b)$  del agente de reticulación (b), o a la suma  $m(b \text{ tot})$  de las masas de todos los agentes de reticulación (b) en la mezcla en el caso de que se utilice más de uno de estos agentes de reticulación (b), es de 1/99 a 99/1, preferiblemente de 10/90 a 90/10, y de forma particular preferida, de 30/70 a 70/30. Las masas  $m$  como se usa en el presente documento siempre representan la masa del ingrediente activo, y no la masa de una solución que contiene el ingrediente activo, si no se indica expresamente otra cosa.

35 Una ventaja particular e inesperada de las composiciones del agente de reticulación según la presente invención es el hecho de que, dependiendo de las fracciones en masa de los componentes (a) y (b) en la mezcla de agente de reticulación, se fomenta un desarrollo temprano de la dureza y de la sequedad al polvo o al tacto que permite manejar sustratos revestidos después de curar, ya sea a temperatura ambiente (entre 20 °C y 25 °C) durante menos de 24 h o ya sea a temperatura ligeramente elevada por debajo de 50 °C después de menos de tres horas. Los sustratos revestidos pueden entonces ser transportados a un horno de gran volumen donde se adquiere la dureza final por calentamiento a la temperatura de activación necesaria para el componente (b) de la mezcla de agente de reticulación, en donde estos hornos de gran volumen están preferiblemente equipados con la incineración del gas de escape o equipo de absorción.

45 Las composiciones de revestimiento se preparan mezclando la mezcla que comprende el producto **UA** de reacción y al menos uno de los agentes de reticulación (b) con una resina aglutinante polimérica que tiene átomos de hidrógeno activos, es decir, al menos uno de los grupos hidroxilo, grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, grupos carbamato, grupos amida, grupos imida, grupos amino, grupos imino, grupos mercaptano o grupos fosfino. La mezcla resultante es homogeneizada, y aplicada a un sustrato por pulverización, con brocha, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento por cuchilla, revestimiento con rodillo, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.

50 La relación de masa de la resina aglutinante sólida frente a la suma de la masa del producto **UA** de reacción y el agente de reticulación (b) adicional es preferiblemente de 99/1 a 50/50, de forma particularmente preferible de 95/5 a 60/40, y lo más preferido, de 90/10 a 70/30.

55 Las clases de resinas mencionadas anteriormente se pueden utilizar también como resinas de base acuosa, en forma emulsionada, que se logra mediante emulsificación externa, es decir, por adición de emulsionantes iónicos y/o no iónicos, o mediante emulsificación interna, es decir, por la modificación química apropiada de las resinas como se

conoce en la técnica.

Las composiciones de revestimiento pueden comprender además al menos uno de agua, un disolvente orgánico, un catalizador, una carga, un pigmento, un estabilizador de la luz, un antiespumante, un agente de nivelación, un agente humectante, un agente espesante, un agente contra la sedimentación, un agente contra el despellejamiento y un conservante.

Los productos **UA** de reacción de al menos un aldehído **A** multifuncional con al menos una urea **U** cíclica, sola o junto con al menos uno de los agentes de reticulación (b) como se ha detallado anteriormente se pueden utilizar como un agente de reticulación en composiciones de revestimiento que comprenden al menos una resina aglutinante reticulable que tiene grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos ácido, grupos amino, grupos imino, grupos amida, grupos mercaptano, grupos fosfino y grupos carbamato.

Adecuados materiales que contienen hidrógeno activo incluyen, por ejemplo, materiales que contienen grupos hidroxilo polifuncionales tales como polioles, resinas acrílicas con funcionalidad hidroxilo que tienen funcionalidades hidroxilo colgantes o terminales, resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo que tienen funcionalidades hidroxilo colgantes o terminales, prepolímeros de poliuretano con funcionalidad hidroxilo, productos derivados de la reacción de compuestos epoxi con una amina, y mezclas de los mismos. Las resinas acrílicas y de poliéster son las preferidas. Ejemplos de los materiales que contienen grupo hidroxilo polifuncional incluyen materiales comercialmente disponibles tales como la resina alquídica DURAMAC<sup>®</sup> 203-1385 (Eastman Chemical Co.); la resina alquídica Beckosol<sup>®</sup> 12035 (Reichhold Chemical Co.); la resina acrílica JONCRYL<sup>®</sup> 500 (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.); la resina acrílica AT-400 (Rohm & Haas, Filadelfia, Pa.); las resinas de poliéster CARGILL<sup>®</sup> 3000 y 5776 (Cargill, Minneápolis, Minn.); las resinas K-FLEX<sup>®</sup> XM-2302 y XM-2306 (King Industries, Norwalk, Conn.); la resina CHEMPOL<sup>®</sup> 11-1369 (Cook Composites and Polymers, Port Washington, Wis.); la resina sólida de poliéster terminada en hidroxilo CRYLCOAT<sup>®</sup> 3494 (Cytec Industries Inc., Woodland Park, N.J.); la resina de poliéster RUCOTE<sup>®</sup> 101 (Ruco Polymer, Hicksville, N.Y.); las resinas acrílicas sólidas con funcionalidad hidroxilo JONCRYL<sup>®</sup> SCX-800-A y SCX-800-B (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.).

Ejemplos de resinas con funcionalidad carboxi incluyen la resina sólida de poliéster terminada en carboxi CRYLCOAT<sup>®</sup> (Cytec Industries Inc., Woodland Park, N.J.). Las resinas adecuadas que contienen grupos amino, amido, carbamato o mercaptano, incluidos los grupos que pueden transformarse en ellos, son en general bien conocidas por los expertos normales en la técnica y se pueden preparar por procedimientos conocidos que incluyen copolimerizar un monómero adecuadamente funcionalizado con un comonómero capaz de copolimerizar con él. Las clases de resinas mencionadas anteriormente se pueden utilizar también como resinas de base acuosa, en forma emulsionada, que se logra mediante emulsificación externa (adición de emulsionantes iónicos y/o no iónicos), o por modificación química apropiada de las resinas como se conoce en la técnica.

Los catalizadores adecuados son preferiblemente catalizadores ácidos, en particular los seleccionados del grupo que consiste en ácidos orgánicos sulfónicos, ácidos fosfónicos orgánicos, sulfonimidias orgánicas, y ácidos de Lewis, o sales o complejos de ácidos de Lewis tales como sales de amina o complejos de éter. Los catalizadores útiles son ácido para-toluensulfónico (pTSA), dodecibencensulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalensulfónico (DNNSA) y ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNNDSA), que pueden ser bloqueados también con aminas volátiles. Particularmente preferidos son N-metilsulfonil-p-toluensulfonamida (MTSI), ácido para-toluensulfónico (pTSA), dodecibencensulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalensulfónico (DNNSA), y ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNNDSA). Catalizadores ácidos bloqueados donde el ácido es liberado, por ejemplo, por calentamiento pueden, por supuesto, utilizarse también, tal como ésteres de ácido o productos de reacción de ácidos y compuestos con funcionalidad epoxi. Catalizadores particularmente útiles son los catalizadores ácidos, tal como ácido toluensulfónico, o ácido dinonilnaftalendisulfónico, que habitualmente están disueltos en alcohol.

Como estas composiciones reticulantes cuando se catalizan adecuadamente son activas ya a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C), son particularmente útiles para curar revestimientos sobre sustratos sensibles al calor, tales como papel, cartón, textiles, cuero, madera, fabricado de madera, y también plásticos incluyendo materiales compuestos, plásticos termoestables y termoplásticos. También funcionan, por supuesto, como agentes de reticulación para las composiciones de revestimiento que se usan en sustratos tales como metales, piedra, yeso, cerámica, vidrio, superficies de semiconductores, y hormigón que permiten más altas temperaturas de curado. La aplicación de dicha composición de agente de reticulación en combinación con las resinas aglutinantes mencionadas anteriormente se puede considerar también cuando la temperatura de curado o el ahorro de energía sean un problema. Aditivos habituales tal como catalizadores, antiespumantes, estabilizadores de la luz, cargas, agentes contra el despellejamiento, agentes contra la sedimentación, promotores de adherencia, agentes humectantes, agentes de control de arqueamiento y pigmentos pueden, por supuesto, ser utilizados en composiciones de revestimiento que comprenden las composiciones de agentes de reticulación de la presente invención. Catalizadores particularmente útiles son los catalizadores ácidos, tal como ácido toluensulfónico o ácido dinonilnaftalendisulfónico, que habitualmente están disueltos en alcohol.

Las composiciones curables de esta invención se pueden emplear preferiblemente como revestimientos en las áreas generales de revestimientos tales como en la fabricación de equipos originales (OEM) que incluyen revestimientos de automóviles, revestimientos industriales generales que incluyen revestimientos de mantenimiento industrial,

5 revestimientos arquitectónicos, revestimientos de equipos agrícolas y de construcción (ACE), revestimientos en polvo, revestimientos de bobinas, revestimientos de envases, revestimientos de madera y revestimientos de retoques en automóviles a baja temperatura de curado. Son utilizables como revestimientos para cables, electrodomésticos, piezas de automóviles, muebles, tuberías, maquinaria y similares. Las superficies adecuadas incluyen plásticos, que incluyen materiales compuestos, termoplásticos y termoestables, cuero, textiles, madera, fabricados de madera, cerámica, y vidrio, papel, cartón, yeso, hormigón, piedra, superficies de semiconductores y metales como el acero y el aluminio. También se pueden utilizar en aplicaciones electrónicas, que incluyen revestimientos para placas de circuito metalizadas, superficies de semiconductores, pantallas, y envases para circuitería electrónica.

10 La aplicación de los productos **UA** de reacción en combinación con las resinas aglutinantes reticulables a un sustrato puede efectuarse por pulverización, con brocha, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento con rodillo, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.

15 Se ha comprobado que las composiciones de agentes de reticulación según la invención se pueden combinar con resinas aglutinantes de base disolvente o de base acuosa que tienen átomos de hidrógeno activos (estas resinas colectivamente también se denominan en lo sucesivo "material con hidrógeno activo"), que son preferiblemente átomos de hidrógeno en la funcionalidad hidroxilo o de ácido carboxílico, o ambos, particularmente con resina alquídica con funcionalidad hidroxilo o de ácido carboxílico, resinas acrílicas con funcionalidad hidroxilo o de ácido carboxílico, resinas de poliuretano con funcionalidad hidroxilo y resinas epoxi con funcionalidad con funcionalidad hidroxilo, para generar una composición curable que pueda ser utilizada como constituyente de una composición de revestimiento. Como estas composiciones de agentes de reticulación catalizadas son ya activas a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C), son particularmente útiles para curar revestimientos sobre sustratos sensibles al calor, tales como papel, cartón, textiles, cuero, madera, fabricados de madera y, también, plásticos. También funcionan, por supuesto, como agentes de reticulación para las composiciones de revestimiento que se usan sobre sustratos tales como metales, piedra, vidrio, cerámica y hormigón que permiten más altas temperaturas de curado. La aplicación de dicha composición de agente de reticulación en combinación con las resinas aglutinantes mencionadas anteriormente también se puede considerar cuando la temperatura de curado o el ahorro de energía son un problema. Aditivos habituales tales como disolventes orgánicos, catalizadores, agentes de coalescencia, antiespumantes, agentes de nivelación, cargas, estabilizadores de la luz, pigmentos, agentes de control del flujo, agentes contra el despellejamiento, agentes contra la sedimentación, agentes humectantes, conservantes, plastificantes, agentes desmoldeantes e inhibidores de la corrosión pueden, por supuesto, ser utilizados en composiciones de revestimiento que comprenden las composiciones de agentes de reticulación de la presente invención.

### Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin pretender limitarla. Todas las concentraciones (resistencias) y proporciones indicadas en "%" son fracciones en masas (proporción entre la masa  $m_B$  de una sustancia B específica, dividido por la masa  $m$  de la mezcla, en el caso de una concentración, o por la masa  $m_D$  de la segunda sustancia D, en el caso de una proporción). El índice de acidez se define, según DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la proporción de la masa  $m_{KOH}$  de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra bajo examen, y la masa  $m_B$  de esta muestra, o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una solución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g". El índice de hidroxilo se define según la norma DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la proporción de la masa de hidróxido de potasio  $m_{KOH}$  que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra, y la masa  $m_B$  de esa muestra (masa de sólidos en la muestra para soluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g". Las viscosidades dinámicas se midieron en la escala de Gardner-Holt y se transformaron a unidades en el SI (mPa·s). GO representa glioxal y EU etilenoamina,  $n$  es el símbolo de la magnitud física "cantidad de sustancia" con la unidad "mol" en el SI.  $M$  es el símbolo de la magnitud física "masa molecular" con la unidad "kg/mol" en el SI.

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

50 La medición de la masa molecular de los productos **UA** de reacción fue realizada por HPSEC, o cromatografía de impregnación en gel, utilizando dimetilacetamida como disolvente, a una concentración de muestra de 1 g/100 ml, un flujo de 1,0 ml/min, una temperatura de columna de 40 °C, y detección refractométrica, utilizando un conjunto de columnas rellenas con perlas de poliestireno reticulado que tienen un diámetro de partícula de 5  $\mu$ m, con tamaños de poro de 100 nm (1x), 50 nm (2x) y 10 nm (3 x), proporcionando un intervalo de medición de 100 g/mol a 50 kg/mol, para la calibración con patrones de poliestireno. La recogida y análisis de los datos se realizó con un programa informático proporcionado por el sistema WinGPC de Polymer Standards Service.

Ejemplo 1 Resina 2-imidazolidinona-etanodial en agua

En un recipiente de reacción de 0,5 l, con purga de nitrógeno, se cargaron 210 g (1,45 mol) de una solución acuosa de glioxal con una fracción en masa de sólidos de 40 %. Se añadieron 115 g (1,19 mol) de hemihidrato de

etilenurea, el pH se observó que era 3,0. La temperatura de reacción se elevó a 50 ( $\pm$  5) °C. En menos de treinta minutos se formó una masa de reacción muy viscosa que se encontró que era prácticamente insoluble en agua y otros disolventes.

#### Ejemplo 2 Resina 2-imidazolidinona-etanodial no eterificada

- 5 Mediante el siguiente procedimiento, se preparó una resina según la invención con una proporción de  $n(\text{GO}):n(\text{EU})=1,18$  mol/mol:

10 En un recipiente de reacción, con purga de nitrógeno, se cargaron 290 g (2 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó a 6,2 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %). Se añadieron 161,5 g (1,7 mol) de etilenurea hemihidrato ( $M = 95$  g/mol; 2-imidazolidinona, sólido) a temperatura ambiente durante un período de entre cuarenta y cinco y sesenta minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C, y se observó un proceso exotérmico suave a entre 35 °C y 40 °C junto con un aumento del pH de entre 0,55 y 1,5. La temperatura se elevó hasta entre 42 °C y 48 °C y se mantuvo durante una hora. Entonces, se detuvo el calentamiento, y la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente (entre 20 °C y 23 °C) durante entre tres y cuatro horas. Después de filtración, se aisló una solución de color amarillo paja de producto no alquilado que tiene valores medios de la viscosidad dinámica de 570 mPa·s y de la fracción en masa de sólidos de 56,5 %.

#### Ejemplo 3 Resina 2-imidazolidinona-etanodial no eterificada

Mediante el siguiente procedimiento, se preparó una resina según la invención con una proporción de  $n(\text{GO}):n(\text{EU})=1,10$  mol/mol:

20 En un recipiente de reacción, con purga de nitrógeno, se cargaron 290 g (2 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó a 6,2 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción en masa de sólidos de 10 %. A continuación se añadieron 172 g (1,81 mol) de etilenurea hemihidrato a temperatura ambiente durante un período de entre cuarenta y cinco y sesenta minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C y se observó un proceso exotérmico suave a entre 35 °C y 40 °C junto con un aumento de pH de entre 0,55 y 1,5. La temperatura se elevó a entre 42 °C y 48 °C y se mantuvo durante una hora. El calor se apagó y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente durante entre tres y cuatro horas. Después de la filtración, se aisló un solución de color amarillo paja del producto no alquilado que tiene un valor medio de la viscosidad dinámica de 1.070 mPa·s y una fracción en masa de sólidos de 58,6 %.

30 La cromatografía de impregnación en gel produjo una masa molecular media numérica  $M_n$  de 587 g/mol, y una masa molecular media ponderada  $M_w$  de 854 g/mol, con una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,45.

#### Ejemplo 4 Resina 2-imidazolidinona etanodial no eterificada

Mediante el siguiente procedimiento se preparó una resina según la invención con una proporción de  $n(\text{GO}):n(\text{EU})=1,20$  mol/mol:

35 En un recipiente de reacción, con purga de nitrógeno, se cargaron 290 g (2 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó a 6,2 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %). Se añadieron 158 g (1,66 mol) de etilenurea hemihidrato a temperatura ambiente durante un período de cincuenta minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C y se observó un proceso exotérmico suave a entre 35 °C y 40 °C junto con un aumento de pH de aproximadamente 1. La temperatura se elevó a 45 °C y se mantuvo durante una hora. El calor se apagó y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente entre tres y cuatro horas. Después de filtración, se aisló una solución de color amarillo paja del producto no eterificado que tiene una viscosidad dinámica de 931 mPa·s y una fracción en masa de sólidos de 57,5 %. Su masa molecular media numérica  $M_n$  era 621 g/mol, y su masa molecular media ponderada  $M_w$  era 833 g/mol, con una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,34.

45 La estabilidad del producto de reacción no eterificado junto con disolvente añadido se ensayó como sigue (ejemplo 4a):

Con 8 g de disolvente de éter monometílico de propilenglicol se diluyeron 30 g del producto del ejemplo 4 para proporcionar una solución con fracción en masa de soluto de 45 %. La  $^{13}\text{C}$ -RMN de la solución así obtenida indicó ninguna eterificación con el disolvente de éter monometílico de propilenglicol. El producto resultante se sometió a un ensayo de estabilidad a 50 °C. Se encontró que el producto era estable después de una semana a 50 °C con un aumento de la viscosidad Gardner-Holt de T-U equivalente a 538 mPa·s hasta 628 mPa·s.

La estabilidad del producto de reacción no eterificado junto con agua añadida se ensayó como sigue (ejemplo 4b):

Con 8 g de agua desionizada se diluyeron 30 g del producto del ejemplo 4 para proporcionar una solución con la fracción en masa de soluto de aproximadamente 45 %. La solución resultante se sometió a ensayo de estabilidad a 50 °C. Se encontró que el producto había gelificado después de una semana a 50 °C.

Se ha encontrado por esta comparación que la adición de un disolvente mejora la estabilidad en almacenamiento del producto de reacción de urea cíclica y aldehído multifuncional.

En otra realización de esta invención, se encontró sorprendentemente que cuando la carga de glioxal era dividida en partes la reacción con etilenurea proseguía suavemente dando como resultado la formación de un producto no eterificado de mayor masa molecular medio ponderada  $M_w$  y/o una distribución más amplia de la masa molecular, medida mediante la relación  $M_w/M_n$  de la masa molecular medio ponderada  $M_w$  y la masa molecular media numérica  $M_n$ . Así, el segundo aspecto de la presente invención trata de la preparación de una resina condensada de etilenurea-glioxal no eterificada por reacción de etilenurea con glioxal añadido en dos etapas distintas. Esto se muestra en los ejemplos 5 y 6.

5 Ejemplo 5 Resina 2-imidazolidinona-etanodial no eterificada mediante la adición de glioxal dividida en partes

Mediante el siguiente procedimiento se preparó una resina según la invención con una proporción de  $n(\text{GO}):n(\text{EU})=1,10$  mol/mol cargada en dos partes correspondientes a 0,8 mol/mol y 0,3 mol/mol:

15 En un recipiente de reacción, con purga de nitrógeno, se cargaron 197,2 g (1,36 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó de 6,4 a 6,7 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %). Se añadieron 161,5 g (1,7 mol) de etilenurea hemihidrato a temperatura ambiente durante un período de entre cuarenta y cinco y sesenta minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C y se observó un proceso exotérmico suave a entre 35 °C y 40 °C junto con un aumento de pH de entre 0,55 y 1,5. La temperatura se elevó a entre 42 °C y 48 °C y se mantuvo durante una a tres horas. Se detuvo el calentamiento, y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente entre tres y cuatro horas. En el matraz se cargaron lentamente 93 g (0,64 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) mientras se controlaba el pH. El pH se ajustó a 6,5 mediante adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %). Se observó un proceso exotérmico suave a 35 °C. La temperatura se mantuvo a 35 °C durante una hora. A continuación, se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente entre tres y cuatro horas. La solución de producto resultante se filtró. Después de la filtración, se aisló un solución de color amarillo paja del producto no eterificado con un valor medio de la viscosidad dinámica de 820 mPa·s y una fracción en masa de sólidos de 57,8 %. La cromatografía de impregnación en gel proporcionó un masa molecular media numérica  $M_n$  de 878 g/mol, y una masa molecular media ponderada  $M_w$  de 1.281 g/mol, con una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,46.

20 Ejemplo 6 Resina 2-imidazolidinona-etanodial no eterificada mediante la adición de glioxal dividida en partes

30 Mediante el siguiente procedimiento se preparó una resina según la invención con una proporción de  $n(\text{GO}):n(\text{EU})=1,15$  mol/mol cargada en dos partes correspondientes a 0,7 mol/mol y 0,45 mol/mol:

35 En un recipiente de reacción, con purga de nitrógeno, se cargaron 160 g (1,1 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó con solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %) de 6,4 a 6,7. Se añadieron 150 g (1,57 mol) de etilenurea hemihidrato a temperatura ambiente durante un período de entre cuarenta y cinco y sesenta minutos. La mezcla de reacción se calentó a 25 °C y se observó un proceso exotérmico suave a entre 35 °C y 40 °C junto con un aumento de pH de entre 0,55 y 1,5. La temperatura se elevó a entre 42 °C y 48 °C y se mantuvo durante una a tres horas. A continuación, se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente entre tres y cuatro horas. En el matraz se cargaron lentamente 101 g (0,70 mol) de una solución acuosa de glioxal (etanodial, con una fracción en masa de soluto de 40 %) mientras se controlaba el pH. El pH se ajustó a 6,5 mediante adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de sólidos de 10 %). Se observó un proceso exotérmico suave a 35 °C. La temperatura se mantuvo a 35 °C durante una hora. A continuación, se detuvo el calentamiento y la mezcla de reacción se dejó enfriar al ambiente entre tres y cuatro horas. Se añadieron 25 g de agua. Después de la filtración, se aisló una solución de color amarillo paja del producto no eterificado con un valor medio de la viscosidad dinámica de 275 mPa·s y una fracción en masa de sólidos de 54,8 %. Su masa molecular media numérica  $M_n$  era 539 g/mol, y su masa molecular media ponderada  $M_w$  era 904 g/mol, con una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,68.

Una comparación de los ejemplos 4, 5 y 6 revela que los valores de  $M_w$  se incrementan por el procedimiento de la adición de glioxal dividida en partes, según una realización preferida de esta invención.

50 Los siguientes ejemplos muestran la síntesis en presencia de un disolvente no reactivo:

Ejemplo 7 Resina 2-imidazolidinona-etanodial en agua/dimetiléter de propilenglicol

Mediante el siguiente procedimiento se preparó un intermedio de la resina no eterificada según el procedimiento de la invención:

55 En un reactor de 1 l, con purga de nitrógeno, se cargaron 288 g (1,99 mol) de una solución acuosa de glioxal (con una fracción en masa de soluto de 40 %) y 45 g (0,43 mol) de dimetiléter de dipropilenglicol y el pH se ajustó a 6,4 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico (con una fracción en masa de 10 %). Se añadieron 171 g de

etilenurea hemihidrato y, después, la mezcla se calentó a 45 °C y se mantuvo durante ciento veinte minutos con agitación. La solución del producto resultante se filtró. El producto resultante no eterificado era turbio y de color amarillo claro con una fracción en masa de sólidos de 52 %. Se determinó que la viscosidad era 80 mPa·s.

Ejemplo 8 Resina 2-imidazolidinona-etanodial en agua/1-metil-2-pirrolidinona

5 Mediante el siguiente procedimiento se preparó un intermedio de resina no eterificada según el procedimiento de la invención:

10 En un reactor de 1 l, con purga de nitrógeno, se cargaron 288 g (1,99 mol) de una solución acuosa de glioxal (con una fracción en masa de soluto de 40 %) y el pH se ajustó a 6,2 por adición de solución acuosa de bicarbonato sódico con una fracción en masa de 10 %. Después, en el reactor se cargaron 45 g (0,45 mol) de 1-metil-2-pirrolidinona seguido por 162 g de hemihidrato de etilenurea. Después, la mezcla se calentó a 45 °C y se mantuvo durante ciento veinte minutos con agitación. La solución de producto resultante se filtró. El producto resultante no eterificado era turbio y de color amarillo claro con una fracción en masa de sólidos de 52 %. Se determinó que la viscosidad era E en la escala de Gardner-Holt, correspondiente a 125 mPa·s, el color APHA era 310.

15 Como ninguna de las resinas de etilenurea-glioxal descritas anteriormente en los Ejemplos 1-8 se sometía a una etapa de eterificación, la proporción de la cantidad de sustancia  $n(-O-R)$  de grupos alcoxi como sustituyentes de los átomos de carbono de aldehído del glioxal químicamente unido en las resinas y la cantidad de sustancia  $n(U)$  de etilenurea  $U$  químicamente unida en las resinas era menor que el límite de detección del análisis por RMN, y en todos los casos, menor que 0,01 mol/mol.

Ejemplo 9 Ensayo de aplicación

20 Unas composiciones reticulables se prepararon como sigue:

25 Se mezclaron 63 g de una emulsión acuosa de una resina acrílica con funcionalidad hidroxil que tiene una fracción en masa de sólidos de 50 %, un índice de hidroxilo de 41 mg/g y un índice de acidez de 10 mg/g (RoShield® 1024, Dow) con 23,7 g del agente de reticulación del ejemplo 2 que tiene una fracción en masa de sólidos de 57 %. A esta mezcla, se añadieron 0,9 g de metoxipropanol, se mezclaron bien y, después, se añadieron 4,5 g de una solución de ácido p-toluensulfónico, 40 % de resistencia en isopropanol, y 7,9 g de agua para dar una fracción en masa de sólidos de 45 %, y de nuevo se mezcló bien.

30 Las películas se prepararon aplicando la composición de revestimiento así preparada a las superficies de paneles de acero fosfatados de 101,6 mm x 304,8 mm (4" x 12") y paneles de vidrio transparentes de 101,6 mm x 152,4 mm (4" x 6") utilizando una barra n.º 52 de revestimiento de bobinado de cables para reducir la formulación aplicada dando como resultado una película uniforme. Los paneles revestidos se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante quince minutos (en condiciones ambientales de 25 °C; humedad relativa del 50 %), o fueron curados durante cinco minutos a 65 °C, y las propiedades de la película se midieron para ambos casos veinticuatro horas después. La dureza de la película se midió utilizando BYK Gardner Pendulum Hardness Tester - dureza König (medida según ASTM D 4366, equivalente a DIN EN ISO 1522). La resistencia a los disolventes se determinó por el número de dobles frotamientos con metiletilcetona según ASTM D 4572 hasta deterioro y hasta fallo (más de 50 % de la película de revestimiento eliminada), el ensayo se detuvo a los 200 frotamientos dobles.

Tabla 2 Comportamiento del revestimiento

Condiciones de curado	25 °C; 24 h	65 °C; 5 min
Dobles frotamientos hasta deterioro   fallo	10   200	10   200
Dureza según König	105 s	94 s

40 Incluso en condiciones ambientales, como puede verse, se obtuvieron buena dureza y resistencias a disolvente, así como un buen aspecto de la película.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende un producto **UA** de reacción no eterificado de al menos un aldehído **A** multifuncional con al menos una urea **U** cíclica, y una resina reticulable que tiene al menos un tipo de grupos funcionales de hidrógeno activo, caracterizada porque el grado de eterificación, medido como la relación de  $n(-O-R)/n(U)$  de la cantidad de sustancia  $n(-O-R)$  de grupos alcoxi como sustituyentes de los átomos de carbono de aldehído del aldehído multifuncional unido químicamente en el producto **UA** de reacción frente a la cantidad de sustancia  $n(U)$  de urea **U** cíclica químicamente unida en los productos de reacción, es menor que 0,01 mol/mol y en la que la relación de la cantidad de sustancia  $n(-CHO)$  de grupos aldehídos en al menos un aldehído **A** multifuncional, y la cantidad de sustancia  $n(-NH-CO)$  de grupos NH amídicos en al menos una urea **U** cíclica satisface la condición  $1,0 \text{ mol/mol} \leq n(-CHO)/n(-NH-CO) \leq 1,30 \text{ mol/mol}$ .
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende además al menos un reticulante seleccionado del grupo que consiste en
- (b1) productos de reacción de una aminotriazina y al menos un aldehído seleccionado del grupo que consiste en monoaldehídos alifáticos y aldehídos alifáticos multifuncionales que tienen la estructura  $Y(CHO)_n$ , donde Y es un resto alifático n-funcional, y n es mayor que 1,
  - (b2) productos de reacción de urea y/o ureas cíclicas y monoaldehídos alifáticos,
  - (b3) alcoxycarbonilaminotriazinas
  - (b4) isocianatos multifuncionales que pueden estar parcial o completamente bloqueados,
  - (b5) productos de reacción de fenoles y monoaldehídos alifáticos,
  - (b6) epóxidos multifuncionales,
  - (b7) aziridinas multifuncionales,
  - (b8) carbodiimidas multifuncionales.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde los grupos funcionales de hidrógeno activo se seleccionan del grupo que consiste en grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amida, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales mercaptano, grupos funcionales fosfino y grupos funcionales carbamato.
4. La composición de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos uno de agua, un disolvente orgánico, un catalizador, una carga, un pigmento, un estabilizador de luz, un antiespumante, un agente de nivelación, un agente humectante, un agente espesante, un agente contra la sedimentación, un agente contra el despellejamiento y un conservante.
5. Un procedimiento de uso de un producto **UA** de reacción de al menos un aldehído **A** multifuncional con al menos una urea **U** cíclica como agente de reticulación en una composición de revestimiento que comprende al menos una resina aglutinante reticulable que tiene grupos funcionales de hidrógeno activo.
6. El procedimiento de uso de la reivindicación 5, en donde los grupos funcionales de hidrógeno activo se seleccionan del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos ácido, grupos amino, grupos imino, grupos amida, grupos mercaptano, grupos fosfino y grupos carbamato.
7. El procedimiento de uso de la reivindicación 5, en donde al menos un agente reticulante adicional se mezcla con cualquiera o ambos del producto **UA** de reacción de al menos un aldehído **A** multifuncional con al menos una urea **U** cíclica, y la, al menos una, resina reticulable, caracterizado porque el agente reticulante adicional se selecciona del grupo que consiste en
- (b1) productos de reacción de una aminotriazina y al menos un aldehído seleccionado del grupo que consiste en monoaldehídos alifáticos y aldehídos alifáticos multifuncionales que tienen la estructura  $Y(CHO)_n$ , donde Y es un resto alifático n-funcional, y n es mayor que 1,
  - (b2) productos de reacción de urea y/o ureas cíclicas y monoaldehídos alifáticos,
  - (b3) alcoxycarbonilaminotriazinas
  - (b4) isocianatos multifuncionales que pueden estar parcial o completamente bloqueados,
  - (b5) productos de reacción de fenoles y monoaldehídos alifáticos,
  - (b6) epóxidos multifuncionales,

(b7) aziridinas multifuncionales,

(b8) carbodiimidas multifuncionales.

5 8. El procedimiento de uso de la reivindicación 5, que comprende mezclar dicho producto **UA** de reacción con dicha resina aglutinante reticulable, homogeneizando, y aplicando la mezcla homogeneizada a un sustrato por pulverización, con brocha, revestimiento de cables, revestimiento por cortina, revestimiento con rodillo, inmersión, deposición electroforética, pulverización de polvo o pulverización electrostática.

10 9. El procedimiento de uso de la reivindicación 5 en donde al menos uno de agua, un disolvente orgánico, un catalizador, un pigmento, un antiespumante, un agente de nivelación, un agente humectante, un agente espesante, un agente contra la sedimentación, un agente contra el despellejamiento y un conservante, se añade a la mezcla del producto **UA** de reacción y la resina aglutinante.

10. El procedimiento de uso de la reivindicación 5 en donde la resina aglutinante reticulable se selecciona del grupo que consiste en resinas de revestimiento líquidas de base acuosa, resinas de revestimiento líquidas de base disolvente y resinas de revestimiento en polvo.

15 11. El procedimiento de uso de la reivindicación 8, caracterizado porque el sustrato se selecciona del grupo que consiste en plásticos, materiales compuestos de plástico, termoplásticos, plásticos termoestables, vidrio, cerámica, madera, fabricados de madera, cuero, textiles, papel, cartón, yeso, hormigón, piedra, superficies de semiconductores y metales.

20 12. Un procedimiento para fabricar un producto **UA** de reacción no eterificado de al menos un aldehído **A** multifuncional y al menos una urea **U** cíclica, en donde la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehído  $n(-CHO)$  en el aldehído **A** multifuncional y la cantidad de sustancia de grupos amida  $n(-CO-NH)$  en la urea **U** cíclica es de 1,0 mol/mol a 1,30 mol/mol, caracterizado porque la reacción de **U** y **A** se lleva a cabo en presencia de un disolvente que no tiene grupos funcionales que sean reactivos con dicho al menos un aldehído **A** multifuncional o dicha al menos una urea **U** cíclica, o el producto **UA** de reacción, y que el grado de eterificación, medido como la relación de  $n(-O-R)/n(U)$  de la cantidad de sustancia  $n(-O-R)$  de grupos alcoxi como sustituyentes de los átomos de carbono de aldehído del aldehído multifuncional unido químicamente en el producto **UA** de reacción frente a la cantidad de sustancia  $n(U)$  de urea **U** cíclica químicamente unida en los productos de reacción, es menor que 0,01 mol/mol.

30 13. Un procedimiento para fabricar un producto **UA** de reacción no eterificado de al menos un aldehído **A** multifuncional y al menos una urea **U** cíclica, en donde la relación de la cantidad de sustancia de grupos aldehídos  $n(-CHO)$  en el aldehído **A** multifuncional y la cantidad de sustancia de grupos amida  $n(-CO-NH)$  en la urea **U** cíclica es de 1,0 mol/mol a 1,30 mol/mol, caracterizado porque el procedimiento comprende al menos dos etapas, en donde en la primera etapa, la cantidad de aldehído **A** multifuncional utilizada varía entre 20 % y 80 % de la cantidad total, y porque después de la primera etapa, en al menos una etapa adicional, se añaden cantidades adicionales de aldehído **A** multifuncional y se hacen reaccionar con la mezcla de reacción formada en la etapa previa, y porque el grado de eterificación, medido como la proporción  $n(-O-R)/n(U)$  de la cantidad de sustancia  $n(-O-R)$  de los grupos alcoxi como sustituyentes de los átomos de carbono de aldehído del aldehído multifuncional químicamente unido en el producto **UA** de reacción frente a la cantidad de sustancia  $n(U)$  de urea **U** cíclica químicamente unida en los productos de reacción, es menor que 0,01 mol/mol.

40 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde un disolvente, que no tiene grupos funcionales que sean reactivos con dicho, al menos uno, aldehído **A** multifuncional o dicha, al menos una, urea **U** cíclica, o el producto **UA** de reacción, se añade a la mezcla de reacción durante la primera etapa.

15. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde un disolvente, que no tiene grupos funcionales que sean reactivos con dicho, al menos uno, aldehído **A** multifuncional o dicha, al menos una, urea **U** cíclica, o el producto **UA** de reacción, se añade a la mezcla de reacción después de la primera etapa.

45 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde el, al menos uno, aldehído **A** multifuncional se proporciona como una solución en agua.

17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde la, al menos una, urea **U** cíclica se proporciona como una solución en agua.

50 18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde tanto al menos el aldehído **A** multifuncional como al menos la urea **U** cíclica se proporcionan como una solución en agua.

19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en donde el agua se elimina completa o parcialmente después de o durante la reacción.

20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en donde el producto de reacción es secado para producir un polvo.

21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la urea **U** cíclica es purificada antes de la reacción con el aldehído multifuncional por 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 por fusión.

5 22. Un producto **UA** de reacción producido por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21.