

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 176**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2013 PCT/US2013/033493**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13142787**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013 E 13714819 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2828324**

54 Título: **Resinas amínicas modificadas**

30 Prioridad:

23.03.2012 US 201261614879 P

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

12.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 654 176 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

Resinas amínicas modificadas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a resinas amínicas modificadas, su uso como agentes de reticulación y a composiciones curables que contienen materiales oligoméricos o poliméricos polifuncionales y dichas resinas amínicas modificadas.

Antecedentes de la invención

10 Los agentes de reticulación con base de resinas amínicas y composiciones de revestimiento elaboradas con estos son bien conocidos en la técnicas y se han utilizado durante más de medio siglo en diversas aplicaciones incluyendo revestimientos industriales en general, revestimientos para automoción, revestimientos de bobinas, revestimientos en polvo, esmaltados al horno y terminaciones de madera. Estos agentes de reticulación se basan en productos de reacción de aldehídos, generalmente formaldehído, con compuestos de amina, amida, uretano o amidina (referidos en conjunto como formadores de aminoplastos) tales como melamina, guanaminas, urea y ureas sustituidas. Entre los inconvenientes principales de los revestimientos basados en estas resinas amínicas están las emisiones de formaldehído durante el curado.

15 Se han desarrollado varias composiciones reticulantes que se basan en combinaciones de formadores de aminoplastos y aldehídos distintos del formaldehído. Muchos de estos son bien menos eficientes o bien más caros que los sistemas basados en formaldehído conocidos, o por otra parte son inaceptables desde el punto de vista de la seguridad y la salud. A pesar de los numerosos esfuerzos realizados, ninguna de las resinas reticulantes propuestas ha encontrado todavía una amplia aceptación comercial. Un producto de reacción de una alquilenurea y glicoxal presenta cuando se combina con materiales que contienen un grupo hidroxilo polifuncional y/o carboxilo, una buena reticulación incluso a baja temperatura (ambiente = 23°C), véase el documento WO 2009/073836 A1.

20 Un objetivo de esta invención es proporcionar composiciones reticulantes basadas en productos de reacción de alquilenureas cíclicas y aldehídos multifuncionales que tengan propiedades de aplicación que puedan ser adaptadas específicamente al uso previsto y que bien estén a la par con los sistemas basados en formaldehído conocidos o bien al menos proporcionen una combinación favorable con estos sistemas conocidos.

Compendio de la invención

30 Se ha encontrado que un producto H puede ser utilizado como agente de reticulación que proporciona buena actividad de curado y sin emisiones de formaldehído, cuyo producto H comprende una mezcla de los productos de reacción P de las alquilenureas cíclicas U y los aldehídos multifuncionales A2 con productos de reacción adicionales que tienen como constituyentes, además de U y A2, también al menos uno entre los formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y entre los aldehídos monofuncionales A1. La mezcla que constituye el producto H comprende por lo tanto los productos de reacción P obtenidos haciendo reaccionar alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2 y al menos uno de los siguientes productos de reacción:

- 35 a) productos de reacción UMA2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2,
- b) productos de reacción UMA1A2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
- 40 c) productos de reacción MA1A2 obtenidos por la reacción de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
- d) productos de reacción UA1A2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
- e) productos de reacción MA2 obtenidos por la reacción formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2,
- 45 f) productos de reacción UA1 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1,
- g) productos de reacción UMA1 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1,
- 50 h) productos de reacción MA1 obtenidos por la reacción de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1, donde en el caso de que el producto de reacción h) esté presente en una mezcla con el producto de reacción P que es UA2, al menos uno de los otros productos de reacción a), b), c), d), e), f) o g) esté también presente en la mezcla, y

donde el producto H o el producto de reacción P de U y A2, o ambos, están opcionalmente eterificados por la reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico, y en el que el glioxal está presente en al menos un aldehído multifuncional A2,

donde los aldehídos multifuncionales A2 tienen la fórmula OHC-R''-CHO, en la que R'' puede ser un enlace directo o un radical divalente que puede ser preferiblemente un radical divalente alifático lineal, ramificado o cíclico y puede tener de uno a cuarenta átomos de carbono, o un radical divalente alifático que puede ser lineal, ramificado o cíclico y puede tener de uno a treinta y nueve átomos de carbono, cuyo radical lleva al menos un grupo aldehído -CHO adicional, y

donde las alquilenureas cíclicas U tienen al menos un grupo amídico >NH no sustituido y son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos que tienen un elemento de la estructura -NH-CO-NH- en una estructura de anillo alifático, siendo el número total de átomos en el anillo de 5 a 7.

Se entiende que también se pueden utilizar en las reacciones mezclas de los diferentes reactivos, tales como mezclas de alquilenureas cíclicas U, mezclas de aldehídos multifuncionales A2, mezclas de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y mezclas de aldehídos monofuncionales A1.

En el caso de que el producto de reacción f) esté presente mezclado con el producto de reacción P que es UA2, al menos uno de los otros productos de reacción a), b), c), d) o e) también está presente en la mezcla.

El producto H puede elaborarse por reacción concurrente o secuencial de los productos iniciales U, M, A1 y A2. "Reacción concurrente" significa, como es habitual en el campo, cargar todos los reactivos juntos o en un corto periodo de tiempo antes de que pueda producirse un avance significativo de la reacción, antes del inicio de la reacción por calentamiento a la temperatura de reacción o la adición de catalizador si es necesario. Una reacción secuencial se inicia preferiblemente cargando U y A2 y haciendo que reaccionen al menos parcialmente, y a continuación añadiendo bien ambos M y A1 o solo M o solo A1, o bien añadiendo M antes de A1 o añadiendo A1 antes de M y a continuación realizando la reacción hasta que al menos 50%, preferiblemente al menos 90%, de la masa de los reactivos se haya usado en la reacción.

Como se usa en esta solicitud de patente, un "producto de reacción" de dos o más moléculas diferentes elegidas entre el grupo que consiste en A1, A2, M y U, tiene restos de los constituyentes nombrados en una molécula. Como se usa en la presente memoria "reaccionar al menos parcialmente" significa realizar la reacción de forma que al menos 1% de la masa de un reactivo se use en la reacción considerada para formar un enlace químico con otro reactivo. Preferiblemente, este avance de reacción es al menos 5%, particularmente preferido al menos 10%.

Además de utilizar mezclas de reticulantes preformados, tal como una simple mezcla de un producto de reacción UA2 de una urea cíclica U y un aldehído multifuncional A2, con un producto de reacción MA1 de un formador de aminoplastos M que no es una urea cíclica y un aldehído monofuncional A1, ha resultado ser ventajoso por reacción secuencial o concurrente proporcionar una variedad de productos H que se pueden usar como agentes reticulantes adaptados para aplicaciones específicas y satisfacer las especificaciones requeridas.

Productos de dicha reacción secuencial o concurrente que comprenden mezclas de un producto de reacción P de una alquilenurea cíclica U y un aldehído multifuncional A2 con al menos uno de los formadores de aminoplastos M que no son el mismo que las alquilenureas cíclicas U, y aldehídos monofuncionales A1, pueden adaptarse específicamente a la velocidad de curado y el intervalo de temperaturas deseados.

La invención se refiere por lo tanto a una composición reticulante que comprende un producto H. El presente documento describe una composición reticulante que comprende un producto de la reacción de al menos una alquilenurea cíclica U, al menos un aldehído multifuncional A2 y al menos uno de:

- a) al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U, y
- b) al menos un aldehído monofuncional A1,

donde el producto de reacción es opcionalmente eterificado por la reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos, R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico, y en el que el glioxal está presente en el al menos un aldehído multifuncional A2.

La invención también se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden un producto H.

El presente documento describe una composición de revestimiento que comprende un producto de la reacción de al menos una alquilenurea U, al menos un aldehído multifuncional A2 y al menos uno de (a) al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U, y de (b) al menos un aldehído monofuncional A1, cuyo producto de reacción es opcionalmente eterificado por la reacción de al menos una parte de los grupos

hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico, y en el que el glioxal está presente en el al menos un aldehído multifuncional A2, y una resina reticulable que puede ser de base acuosa o de base disolvente y es un material oligomérico o polimérico que tiene al menos un tipo de grupos funcionales elegidos entre el grupo que consiste en grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amida, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales mercaptano, grupos funcionales fosfina y grupos funcionales carbamato, cuyos grupos funcionales son reactivos con los productos de reacción opcionalmente eterificados.

Esta invención se refiere además a revestimientos producidos a partir de dichas composiciones de revestimiento que comprenden un producto H, que pueden ser depositadas sobre sustratos que pueden ser metales, superficies semiconductoras, plásticos incluyendo materiales compuestos, termoplásticos y termoendurecibles, vidrio, cerámica, piedra, hormigón, yeso, madera, madera fabricada, papel, cartón, cuero y textiles.

Descripción detallada de los modos de realización preferidos

Cuando se usan, según la invención, dichos productos H, la relación entre la suma de la masa $m(U)$ de las alquilenureas cíclicas U y la masa $m(A2)$ del aldehído multifuncional A2 y la masa $m(H)$ del producto H, $[m(U) + m(A2)]/m(H)$, es de 1/99 a 99/1, preferiblemente de 10/90 a 90/10, y particularmente preferido de 30/70 a 70/30. Las masas m como se usan en la presente memoria indican siempre la masa del ingrediente activo y no la masa de la disolución que contiene el ingrediente activo, si no se indica expresamente de otra forma.

El aldehído multifuncional A2 tiene la fórmula $OHC-R''-CHO$ en la que R'' puede ser un enlace directo o un radical divalente que puede ser preferiblemente un radical divalente alifático lineal, ramificado o cíclico y puede tener de uno a cuarenta átomos de carbono, llevando ambas 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 puede tener de uno a treinta y ocho átomos de carbono, cuyo radical lleva al menos un grupo aldehído $-CHO$ adicional, cuya última opción lleva a aldehídos alifáticos trivalentes o polivalentes que tienen al menos tres grupos aldehído. Para el objetivo de esta invención, el aldehído multifuncional A2 es glioxal o una mezcla de glioxal con al menos un aldehído multifuncional A2 adicional. Preferiblemente, también estos aldehídos multifuncionales A2 adicionales son difuncionales, es decir son dialdehídos.

"Multifuncional" se utiliza para indicar, en el contexto de esta invención, una molécula que tiene más de un grupo funcional del mismo tipo. Los aldehídos multifuncionales A2 preferidos son aldehídos alifáticos divalentes, particularmente glioxal, dialdehído malónico, dialdehído succínico, dialdehído glutárico y adipaldehído. Especialmente preferido es el glioxal. También es posible usar mezclas de estos, preferiblemente mezclas que comprenden un porcentaje en peso de al menos 30% de glioxal, particularmente preferido al menos 50% de glioxal. El glioxal puede utilizarse para esta invención en disolución acuosa, como sólido anhidro que debe 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 hidrógenosulfitos que se descomponen en condiciones ácidas.

Las alquilenureas cíclicas U que pueden ser utilizadas según la presente invención tienen al menos un grupo amídico $>NH$ no sustituido. Estas alquilenureas cíclicas U son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos que tienen un elemento de la estructura $-NH-CO-NH-$ en una estructura de anillo alifático, siendo el número total de átomos del anillo preferiblemente de 5 a 7 (etilenurea o imidazolidin-2-ona, 1,2-propilenurea o 4-metilimidazolidin-2-ona, 1,3-propilenurea o 2-cetohexahidropirimidina o tetrahidro-(1H)-piridiminona, 1,4-butilenurea o tetrametilenurea). El grupo alquileo puede estar sustituido sobre uno o más átomos de carbono por grupos hidroxilo, o por grupos alquilo, o grupos alcoxi, teniendo cada uno preferiblemente de uno a diez átomos de carbono. Sin embargo, se prefiere que el grupo alquileo de las alquilenureas cíclicas U sea no sustituido. Particularmente preferido es la etilenurea o una mezcla que comprende etilenurea, especialmente una mezcla que comprende al menos un porcentaje en peso de 50% de etilenurea. En el caso de un compuesto bicíclico, la estructura más simple es el glicolurilo o acetilendiurea.

Las alquilenureas cíclicas U pueden estar sustituidas, preferiblemente por grupos alquilo en los átomos de N o de C, o 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 de aldehído funcional. Preferiblemente, la alquilenurea cíclica U se elige entre el grupo que consiste en etilenurea, 1,3-propilenurea y glicolurilo, y entre el grupo que consiste en las ureas cíclicas que tienen adicionalmente al menos un sustituyente R^{3i} al menos en uno de los átomos de nitrógeno o de carbono de dichas ureas cíclicas, o sus mezclas, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno esté no sustituido, y cada sustituyente R^{3i} se elige independientemente entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen de uno a diez átomos de carbono, y también entre los grupos alifáticos lineales o ramificados olefinicamente insaturados que tienen de dos a diez átomos de carbono, y entre los grupos hidroxialquilo y aminoalquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono, donde los átomos de oxígeno o los grupos $-NH-$ pueden estar insertados entre dos grupos metileno $-CH_2-$ o alquilideno $>CHR^4$ cualesquiera, donde R^4 es un grupo alifático lineal o ramificado adicional que tiene de uno a diez átomos de carbono.

Las alquilenureas cíclicas también pueden ser generadas *in situ* por reacción de un compuesto que tiene dos o más grupos >NH con al menos un aldehído difuncional, tal como haciendo reaccionar una diamina o una diamida con un dialdehído. Un ejemplo es la dihidroxi-etilenurea que se forma haciendo reaccionar urea $H_2N-CO-NH_2$ con glioxal $OHC-CHO$.

- 5 Se ha encontrado que cuando se usan alquilenureas cíclicas U purificadas en lugar de calidades disponibles comercialmente, p. ej. etilenurea comercial que tiene aproximadamente 96% de pureza (el porcentaje en peso 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 A2 mejoran. La purificación puede realizarse por los procedimientos habituales tales como recristalización, extracción, adsorción y reacciones de intercambio iónico, 10 destilación o sublimación o formación de complejos, y preferiblemente por cristalización por fusión, cuyo último procedimiento presenta las ventajas de bajo consumo de energía, elevado rendimiento espacio-tiempo, y consistentemente buena calidad.

- Una combinación particularmente preferida se basa en el glioxal reaccionado con etilenurea y al menos uno de los formadores de aminoplastos M, y opcionalmente, bien glioxal o bien etilenurea, o ambos, mezclados con otros 15 aldehídos multifuncionales A2 y/u otras alquilenureas cíclicas U. En dichas combinaciones, la relación entre la masa de la etilenurea y la masa de todos los formadores de aminoplastos M usados para la síntesis del producto de reacción es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 30:70 a 95:5, y particularmente preferido de 40:60 a 90:10.

- Los formadores de aminoplastos M se pueden elegir entre el grupo que consiste en ureas cíclicas U2 que tienen al menos dos grupos carbonilo en el anillo, tales como hidantoina, ácido parabánico, ácido barbitúrico y aloxano, así 20 como tioderivados de estos, de aminas que son preferiblemente aromáticas, tales como anilina y alcohol p-aminobencílico, de amidas lineales, ramificadas o cíclicas de ácidos carboxílicos mono- o multifuncionales, tales como estearilamida, diamida adípica y lactamas tales como gamma-butirolactama, delta-valerolactama y épsilon-caprolactama, incluyendo también las amidas de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como diamida isoftálica, sulfonamidas tales como p-toluenosulfonamida, sulfurilamidas, cianamida y sus derivados, dicianodiamida y sus 25 derivados, guanidina y sus derivados y particularmente urea, tiourea, biuret, 2-imino-4-tiobiuret, y homólogos de estos tales como la N,N-dimetilurea y N,N'-dimetilurea, así como los correspondientes derivados de etilo y alquilos superiores, y los derivados con tiourea de estos, carbamatos o uretanos $R''-O-CO-NH_2$ y tiouretanos $R''-O-CS-NH_2$, $R''-S-CO-NH_2$ o $R''-S-CS-NH_2$, donde R'' puede ser un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico que tiene de uno a veinte átomos de carbono, estando no más de uno de los átomos de hidrógeno amídicos 30 opcionalmente sustituidos con un grupo alquilo o alquilenilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de uno a diez átomos de carbono, melamina y sus homólogos N-alquilmelamina, N,N-dialquilmelamina y N,N',N''-trialquilmelamina que tienen preferiblemente uno a ocho átomos de carbono en el grupo alquilo que puede ser el mismo en cada caso, o que también puede ser diferente, preferiblemente N-metilmelamina, N,N-dimetilmelamina, sym-trimetilmelamina y los correspondientes compuestos de etilo, guanaminas tales como formoguanamina, acetoguanamina y 35 benzoguanamina, de urea-carbamatos mixtos que tienen una estructura $H_2N-CO-NH-Q-O-CO-NH_2$ y también de compuestos cíclicos de urea que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U, tales como hidantoina también conocida como glicolilurea u ácido parabánico también conocido como oxalilurea, así como los homólogos y productos de sustitución de estos.

- Se prefieren los productos H en los que al menos un formador de aminoplastos M se elige entre el grupo que consiste en aminas, aminas de ácido, uretanos $R^U-O-CO-NH_2$ y tiouretanos $R^U-O-CS-NH_2$, $R^U-S-CO-NH_2$ o $R^U-S-CS-NH_2$ donde R^U puede ser un radical lineal o ramificado, alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico que tiene 40 hasta veinte átomos de carbono, amidinas cíclicas elegidas entre el grupo que consiste en melamina y sus homólogos, guanaminas, y también entre los compuestos de urea cíclica que no son alquilenureas cíclicas preferiblemente hidantoina o ácido parabánico como se ha mencionado anteriormente. Los uretanos preferidos son alquiluretanos lineales o ramificados, tales como etiluretano y butiluretano, y alquilenbisuretanos, tales como etilen- y 45 butilen-bisuretano.

Adicionalmente preferidos son los productos H en los que las amidas se eligen entre el grupo que consiste en:

- amidas lineales, ramificadas o cíclicas de ácidos carboxílicos mono- o multifuncionales, incluyendo también las amidas de ácidos carboxílicos aromáticos,
- 50 - lactamas que tienen de cuatro a quince átomos de carbono, preferiblemente elegidos entre el grupo que consiste en gamma-butirolactama, delta-valerolactama, épsilon-caprolactama y omega-laurinlactama,
- sulfonamidas, sulfurilamidas,
- cianamida y sus derivados,
- urea, tiourea, guanidina biuret, 2-imino-4-tiobiuret y derivados y homólogos de estos.

- 55 También se prefieren los productos de reacción P en los que las amidinas se eligen entre el grupo que consiste en melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, formoguanamina, N-alquilmelamina, N,N'-dialquilmelamina, N,N',N''-trialquilmelamina, trialcoximelamina, así como las alcoxicarbamoiltriazinas en las que al menos uno de los átomos de

hidrógeno amínicos de la melamina está remplazado por un grupo alcóxicarbonilo, donde cada uno de los grupos alquilo y alcoxi mencionados pueden tener, independientemente de otros en la misma molécula, de uno a diez átomos de carbono en el grupo alcoxi.

5 También se prefieren los productos de reacción P en los que los aldehídos multifuncionales A2 son aldehídos alifáticos lineales o ramificados o cíclicos que tienen más de un grupo aldehído por molécula, y de dos a cuarenta átomos de carbono elegidos preferiblemente entre el grupo que consiste en glioxal, malonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído, 2-metoximetil-2,4-dimetilpentan-1,5-dial, ciclohexano-1,3-dial, ciclohexano-1,4-dial y dialdehídos derivados de dímeros de ácidos grasos.

10 Adicionalmente preferidos son los productos de reacción P en los que los aldehídos monofuncionales son aldehídos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a veinte átomos de carbono, elegidos preferiblemente entre el grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, 2-metilpropionaldehído, valeraldehído (1-pentanal), capronaldehído (1-hexanal), enantal (1-heptanal), caprilaldehído (1-octanal) y 2-etil-1-hexanal.

15 Adicionalmente se ha encontrado, en los experimentos subyacentes a la presente invención, que mediante la reacción de un aldehído multifuncional A2 con derivados de melamina que tienen al menos un grupo alcóxicarbonilo unido a uno o más de los átomos de nitrógeno que no forman parte del anillo, se forman productos de reacción en los que bien un grupo amino del derivado de melamina o bien un grupo carbamoilo, o ambos, reaccionan mediante adición con un grupo aldehído de la melamina sustituida, con formación de una estructura $-C(OH)-N(X)-$ en la que X puede ser hidrógeno o un grupo alcóxicarbonilo. En el caso de la reacción de dos moléculas de una bis-
20 (alcóxicarbamoil)-mono-aminotriazina con una molécula de un aldehído difuncional, se forma una molécula que tiene cuatro grupos alcóxicarbamoil, en la reacción preferida del aldehído con los grupos amino no sustituidos, cuya molécula puede ser utilizada como reticulante para polímeros que tienen funcionalidad hidroxil, amino, mercapto, fosfina, o carboxilo. En el caso de una mono-(alcóxicarbamoil)diamino-triazina que reaccionan con un aldehído difuncional, se forma un oligómero o polímero lineal que tiene grupos alcóxicarbamoilo en cadena lateral.
25 Dependiendo de la estequiometría y la funcionalidad se puede formar por lo tanto un amplio espectro de reticulantes multifuncionales con elevada eficiencia reticulante.

30 La reacción entre la alquilenurea cíclica U, los compuestos de amina, amida o amidina M y el aldehído multifuncional A2, sea secuencial o concurrente, puede realizarse preferiblemente en presencia de un disolvente que no reaccione ni con la alquilenurea cíclica U, los compuestos de amina, amida o amidina M, el aldehído multifuncional A2, ni con el producto P de la reacción de estos ni con los productos intermedios de reacción. El disolvente puede añadirse a la mezcla de reacción para la primera etapa o a la mezcla de reacción después de la primera etapa en un procedimiento en varias etapas. Los disolventes útiles son compuestos aromáticos y mezclas de ellos, tales como xilenos isoméricos, sus mezclas, también con tolueno y etilbenceno, ésteres aromáticos y alifáticos, parafinas y sus mezclas, hidrocarburos alifáticos ramificados y éteres alifáticos lineales, ramificados y cíclicos. Estos disolventes
35 también pueden ser usados para eliminar agua en una destilación azeotrópica de los productos iniciales que se pueden añadir en forma de sus disoluciones acuosas o de hidratos.

En una variante preferida, la mezcla de la alquilenurea cíclica U, los compuestos formadores de aminoplastos M y el aldehído multifuncional A2, y opcionalmente el agua o el disolvente, se concentran antes o durante la reacción eliminando los constituyentes volátiles por destilación a presión reducida.

40 En una reacción secuencial, se realiza una reacción de adición en la primera etapa entre la alquilenurea cíclica U y un aldehído multifuncional A2, preferiblemente en una relación estequiométrica de forma que la relación entre la cantidad de sustancia $n(-CHO)$ de los grupos aldehído $-CHO$ en el aldehído multifuncional A2 y la cantidad de sustancia $n(<NH)$ de los grupos amídicos $>NH$ en U es de 1,01 mol/mol a 2 mol/mol. En la segunda etapa, el intermedio con función aldehído de la primera etapa se hace reaccionar con el compuesto formador de aminoplastos M con el consumo de al menos una parte de los grupos aldehído del producto intermedio formado en la primera
45 etapa, o mediante la reacción del compuesto M con el aldehído multifuncional A2 sin reaccionar. Esta última alternativa es la preferida cuando se quiere la formación *in situ* de un formador de aminoplastos, tal como es en el caso de la formación de la 1,2-dihidroxietilenurea (4,5-dihidroxi-imidazolidin-2-ona) a partir de urea y glioxal. El formador de aminoplastos elaborado por la reacción *in situ* puede a su vez reaccionar con aldehído multifuncional A2
50 adicional o con el intermedio con función aldehído de la primera etapa. Si se elige esta reacción en dos etapas o secuencial, el adecuado control del pH durante la reacción para mantenerlo en el intervalo de 5 a 8 puede suprimir el equilibrio por reacción inversa. Por lo tanto se pueden formar productos de extremos desactivados (*end-capped*) si se elige para esta última etapa un formador de aminoplastos monofuncional, tal como la N-metil-etilenurea.

55 En una reacción concurrente, se forman poliaductos aleatorios bajo control cinético si las reactividades de los diferentes formadores de aminoplastos son similares y bajo control termodinámico si el pH y otras condiciones de reacción se eligen de forma que las condiciones del equilibrio de la reacción están favorecidas, preferiblemente en un intervalo de pH inferior a 5 o superior a 8, a mayor temperatura y durante periodos prolongados de tiempo.

Las vías preferidas de elaborar los productos H son las siguientes:

La primera variante comprende

- 5 a) cargar al menos una alquilenurea cíclica U, opcionalmente mezclada con al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U,
- b) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, a la mezcla de la etapa a) para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción, opcionalmente, en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno del al menos un aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M y el producto de la reacción de estos,
- 10 c) opcionalmente, eliminar agua durante o después de la etapa b),
- d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

15 en la que, si se realiza la etapa e), puede ser hecha una vez o más de una vez, y

20 en la que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno;

la segunda variante comprende:

- 25 a) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, con al menos una alquilenurea cíclica U para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción UA, donde las cantidades de A2 y U, y A1 si está presente, se eligen de forma que haya un exceso de la cantidad de sustancia de los grupos aldehído sobre la cantidad de sustancia de los grupos NH en la al menos una alquilenurea cíclica U y opcionalmente eliminar agua,
- 30 b) mezclar al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U y continuar la reacción de adición para formar un producto de reacción,
- c) opcionalmente, eliminar agua, durante o después de la etapa a) y/o durante o después de la etapa b), donde las etapas a) y b) se realizan opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el aldehído monofuncional A1, la alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de reacción UA y el producto de la reacción de estos,
- 35 d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

40 en la que, si se realiza la etapa e), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

45 en la que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno; representando la abreviatura UA un aducto de una alquilenurea cíclica U con un aldehído multifuncional A2 o un aldehído monofuncional A1 o con ambos A2 y A1;

la tercera variante comprende:

- 50 a) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, con al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la al menos una alquilenurea cíclica U de la etapa b), para realizar una reacción de adición para formar el producto de

reacción MA, donde las cantidades del al menos un aldehído multifuncional A2 y M, y opcionalmente el al menos un aldehído monofuncional A1, se eligen de forma que haya un exceso de la cantidad de sustancia de los grupos aldehído sobre la cantidad de sustancia de los grupos NH en el al menos un formador de aminoplastos M, y opcionalmente eliminar agua durante o después de la etapa a),

- 5 b) mezclar al menos una alquilenurea cíclica U y continuar la reacción de adición para formar un producto de reacción,
- c) opcionalmente, eliminar agua, durante o después de la etapa b),

10 en el que las etapas a) y b) se realizan opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el aldehído monofuncional A1, la alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de reacción MA y el producto de la reacción de estos, representando la abreviatura MA un aducto de un formador de aminoplastos M que es diferente de la alquilenurea cíclica U, con un aldehído multifuncional A2 o un aldehído monofuncional A1 o con ambos, A2 y A1,

- d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- 15 e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en la que, si se realiza la etapa e), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

20 en la que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno;

25 y la cuarta variante comprende:

- a) cargar al menos una alquilenurea cíclica U,
- b) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, para realizar una reacción de adición para formar el producto de reacción UA,
- 30 c) opcionalmente, eliminar agua, durante o después de la etapa b), para formar un producto de reacción UA al menos parcialmente deshidratado,
- d) añadir al producto de reacción UA de las etapas b) o c) un producto de adición MA preformado de un formador de aminoplastos M y un aldehído monofuncional A1, o de un producto de adición MA preformado de un formador de aminoplastos M y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, o una mezcla de un formador de aminoplastos M y al menos uno entre un aldehído monofuncional A1 y/o al menos un aldehído multifuncional A2, y hacer reaccionar la mezcla así formada para realizar la formación de un producto de reacción con al menos un intercambio parcial de los componentes de los productos de adición UA, opcionalmente con eliminación de agua,
- 35 e) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- 40 f) opcionalmente además, añadir después de la etapa e) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en la que, si se realiza la etapa f), puede ser realizada una vez o más de una vez,

45 donde opcionalmente, cualquiera de las etapas b) a f) se puede realizar en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de adición MA de un formador de aminoplastos M y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, y los productos de la reacción de estos, y

50 donde R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de

uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R^1 es diferente de R^2 , el número de átomos de carbono de R^1 es más pequeño que el número de átomos de carbono de R^2 al menos en uno;

5 y la quinta variante comprende:

- a) cargar al menos un formador de aminoplastos M,
- b) mezclar al menos un aldehído monofuncional A1, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído multifuncional A2, para realizar una reacción de adición para formar el producto de reacción MA, opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el al menos un aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, el al menos un formador de aminoplastos M y el producto de reacción MA
- c) opcionalmente, eliminar agua, durante o después de la etapa b), para formar un producto de reacción MA al menos parcialmente deshidratado,
- d) añadir al producto de reacción MA de las etapas b) o c) un producto de adición UA preformado de una alquilenurea cíclica U y un aldehído multifuncional A2, o un producto de adición UA preformado de al menos una alquilenurea cíclica U y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, o una mezcla de una alquilenurea cíclica U al menos uno entre un aldehído monofuncional A1 y/o un aldehído multifuncional A2, y hacer reaccionar la mezcla así formada para realizar la formación de un producto de reacción con al menos un intercambio parcial de los componentes de los productos de adición MA y UA, opcionalmente con eliminación de agua, y opcionalmente además en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, y los productos de la reacción formados a partir de estos,
- e) opcionalmente, añadir un alcohol R^1 -OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R^1 -OH sin reaccionar,
- f) opcionalmente además, añadir después de la etapa e) una cantidad adicional de un alcohol R^2 -OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R^2 -OH sin reaccionar,

en la que, si se realiza la etapa f), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

- 30 en la que R^1 se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R^2 se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R^1 es diferente de R^2 , el número de átomos de carbono de R^1 es más pequeño que el número de átomos de carbono de R^2 al menos en uno.

En cualquiera de estas variantes preferidas, se prefiere además añadir el aldehído multifuncional A2 en dos o más porciones separadas en diferentes momentos durante el procedimiento.

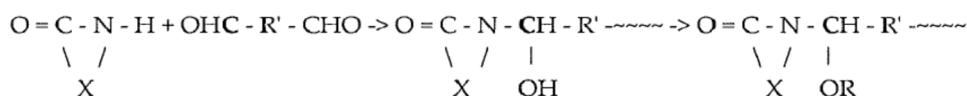
- 40 Mezclar el aldehído monofuncional A1 o un formador de aminoplastos monofuncional M con un producto de reacción que tiene grupos funcionales >NH terminales o grupos funcionales aldehído terminales, llevará a la desactivación de los extremos por reacción de los grupos funcionales >NH terminales con el aldehído monofuncional o por reacción de un grupo funcional aldehído terminal con una molécula de formador de aminoplastos M que tiene solo un grupo >NH. Dichos productos de extremos desactivados tienen menor viscosidad y pueden ser adaptados para el uso final sugerido combinando su viscosidad con la resina aglomerante.

- 45 Por otra parte, la reacción de cualquiera de los productos de reacción descritos anteriormente que tienen funciones aldehído terminales en al menos dos extremos de cadena con un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales >NH o, en otra alternativa, la reacción de cualquiera de los productos de reacción descritos anteriormente que tienen grupos funcionales >NH terminales en al menos dos extremos de cadena con un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales aldehído, llevará a una extensión de la cadena, proporcionando de este modo un producto altamente oligomérico o polimérico con viscosidad aumentada.

- 50 En un modo de realización preferido, los productos H preferiblemente al menos parcialmente eterificados se usan como componente en las composiciones reticulantes según la invención.

“Eterificado” significa en la presente memoria en un producto de una reacción de adición de un aldehído con una alquilenurea cíclica U (siendo X el resto de una alquilenurea cíclica U que puede haber reaccionado con un aldehído

multifuncional A2 o también puede ser parte de una cadena polimérica u oligomérica, después de separar el grupo –CO-NH-):



- 5 que un grupo hidroxilo enlazado a un átomo de carbono carbonílico de una molécula de aldehído (indicado por “**C**” en negrita en la fórmula anterior) que es generado en la reacción de adición es remplazado por un grupo alcoxi –OR. La cadena polimérica (creciente) está representada por “---”. En el caso de ureas lineales u otros compuestos amida, amina o amidina, se forman estructuras análogas.
- En el caso preferido usando una etilenurea como alquilenurea cíclica U y glioxal como aldehído multifuncional A2, -R'- es un enlace directo y -X- es –NH-CH₂-CH₂-.
- 10 “Parcialmente eterificado” significa en la presente memoria que ambos grupos –OH y –OR enlazados a átomos de carbono carbonílico del aldehído están presentes en dicho producto “parcialmente eterificado”, cuyo producto de reacción al menos parcialmente eterificado tiene como sustituyentes sobre los átomos de carbono carbonílicos del aldehído A1 o A2 al menos un tipo de grupos funcionales elegidos entre el grupo que consiste en grupos hidroxilo –OH y grupos alquilo –OR.
- 15 “Parcialmente eterificado” en el contexto de la presente invención significa preferiblemente que la relación entre la cantidad de sustancia *n*(-OR) de los grupos alcoxi generados por la eterificación con alcoholes o con grupos hidroxilo que se forman por la reacción de un grupo aldehído con un grupo *n*(-CO-NH) y la suma de la cantidad de sustancia *n*(-OR) de dichos grupos alcoxi y la cantidad de sustancia *n*(-OH) de dichos grupos hidroxilo no eterificados es al menos 0,01 mol/mol.
- 20 Los alcoholes alifáticos R-OH útiles en la invención tienen al menos un grupo hidroxilo y de uno a doce átomos de carbono, preferiblemente uno a ocho átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos por uno o más –O-, –NR’-, –S-, donde R’ representa H, o un grupo alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono, con la condición de que no haya dos átomos –O- o dos átomos –S- inmediatamente adyacentes. Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferentemente lineales o ramificados, preferiblemente son monoalcoholes y preferiblemente tienen de uno a doce, preferiblemente uno a ocho átomos de carbono, tales como 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 los éter-alcoholes de la fórmula R³-(O-C_nH_{2n})_m-OH en la que R³ es un grupo alquilo que tiene preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono, *n* es un número entero de 2 a 4, y *m* es un número entero de 1 a 10, tal como etilenglicol monometil éter, etilenglicol monobutil éter, trietilenglicol monoetil éter o dipropilenglicol monometil éter. Entre los alcoholes alifáticos cíclicos se prefiere el ciclohexanol. Una pequeña cantidad, es decir hasta un porcentaje en peso de 10% de los alcoholes alifáticos usados, pueden ser difuncionales o polifuncionales (que tienen una funcionalidad de tres o más). En un modo de realización adicional, se pueden usar alcoholes olefínicamente insaturados para la eterificación, dando lugar de este modo a productos de reacción P polimerizables. Los alcoholes útiles tienen un grupo hidroxilo por molécula y al menos una insaturación olefínica. Estos pueden ser alcoholes alifáticos insaturados que tienen de tres a diez átomos de carbono, preferiblemente alcohol alílico y alcohol metálico o semiésteres de dioles o ésteres parciales de alcoholes trihídricos y de funcionalidad superior con ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo. Estos y otros compuestos hidroxifuncionales insaturados también se incluyen en la definición de “alcoholes insaturados” para el objetivo de la presente invención.
- 30 Adicionalmente se prefiere que el grado de eterificación del producto H, medido como la relación $n(\text{RO-}) / [n(\text{-OH}) + n(\text{RO-})]$ entre la cantidad de sustancia *n*(RO-) de los grupos alcoxi y las cantidades de sustancia de los grupos hidroxilo eterificados y no eterificados, sea al menos de 0,4 mol/mol.
- 35 Adicionalmente se prefiere que el producto H tenga una relación entre la cantidad de sustancia de los grupos >NH residuales y la suma de las cantidades de sustancia de los restos derivados de la urea cíclica U y el formador de aminoplastos M de no más de 0,2 mol/mol.
- 40 Se ha encontrado que la repetición de una etapa de eterificación, es decir la adición de alcohol y eterificación posterior después de la eliminación opcional de agua y del alcohol sin reaccionar aumenta el grado de eterificación. Esta repetición es particularmente preferible en el caso de que se use un único alcohol para la eterificación. Por lo tanto un método preferido es la doble o triple o múltiple eterificación, eligiéndose el número de repeticiones para alcanzar el grado deseado de eterificación.
- 45 En una variante preferida, después de una etapa de eterificación, al menos una parte del 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 aldehído, grupos *n*(-CO-NH) o grupos hidroxilo, se eliminan por destilación azeotrópica en la que se añade un disolvente que es inmiscible con el agua de manera

que forma una fase separada de una fase acuosa que contiene al menos una parte del agua separada por destilación, donde la fase diferente de la fase acuosa se recicle hacia el destilador o de vuelta al reactor.

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

5 Se ha encontrado además que la reacción entre la urea cíclica U y el aldehído multifuncional A2 puede realizarse preferiblemente en presencia de un disolvente que no reaccione ni con la urea cíclica U ni con el aldehído multifuncional A2, ni con el producto UA de la reacción de estos. Este descubrimiento también se aplica a la formación de productos de reacción de los formadores de aminoplastos M y los aldehídos monofuncionales A1 y, por supuesto, otras combinaciones de estos materiales iniciales o eductos. Disolventes habituales son los compuestos aromáticos y sus mezclas, tales como los xilenos isoméricos, sus mezclas también con tolueno y etilbenceno, 10 ésteres aromáticos y alifáticos, parafinas y sus mezclas, hidrocarburos alifáticos ramificados, y éteres alifáticos lineales, ramificados y cíclicos. Estos disolventes también pueden utilizarse para eliminar el agua en una destilación azeotrópica de los productos iniciales que pueden añadirse en forma de sus disoluciones acuosas o de hidratos.

15 Los productos H al menos parcialmente eterificados así obtenidos pueden combinarse como composición reticulante con resinas aglomerantes tanto de base disolvente como de base acuosa que tienen grupos funcionales con hidrógeno activo (hidroxilo, amina, mercaptano, fosfina o grupos ácidos que pueden ser carboxílicos o derivados de otros ácidos enlazados orgánicamente).

20 La preparación de una composición de revestimiento implica mezclar el producto H con una resina reticulable y, opcionalmente, añadir un catalizador que es preferiblemente un catalizador ácido, cuya resina reticulable es un material oligomérico o polimérico que tiene al menos un tipo de grupos funcionales que tienen átomos de hidrógeno activos, elegidos entre el grupo que consiste en grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales ácido, grupos funcionales amida, grupos funcionales amino, grupos funcionales imino, grupos funcionales mercaptano, grupos funcionales fosfina y grupos funcionales carbamato, para formar una composición de revestimiento.

25 En una variante preferida, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico cuyos grupos funcionales son grupos hidroxilo, y el material polimérico u oligomérico se elige entre el grupo que consiste en resinas acrílicas, resinas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de poliuretano, resinas de epoxi éster, resinas vinílicas y polioles de poliéter, caracterizados por que el material polimérico u oligomérico tiene un índice de hidroxilo de 5 mg/g a 300 mg/g.

30 En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico cuyos grupos funcionales son grupos carboxilo o grupos ácido sulfónico, y el material oligomérico o polimérico se elige entre el grupo que consiste en resinas acrílicas, resinas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de poliuretano, resinas de epoxi éster, resinas vinílicas, colofonia y resinas de maleinato, donde el material oligomérico o polimérico tiene preferiblemente un índice de acidez de 5 mg/g a 300 mg/g.

35 Los materiales que contienen hidrógeno activo adecuados incluyen, por ejemplo, materiales que contienen grupo hidroxilo polifuncionales, tales como polioles, resinas acrílicas hidroxifuncionales que tienen grupos funcionales hidroxilo de cadena lateral o terminales, resinas de poliéster hidroxifuncionales que tienen grupos funcionales hidroxilo de cadena lateral o terminales, prepolímeros de poliuretano hidroxifuncionales, productos derivados de la reacción de compuestos epoxídicos con una amina y sus mezclas. Se prefieren las aminas acrílicas y de poliéster. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo 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 & Hass, Filadelfia, 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 de poliéster sólida con grupo hidroxilo terminal 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 y SCX-800-B (S. C. Johnson & Sons, Racine, Wis.).

40 Los ejemplos de resinas carboxifuncionales incluyen la resina de poliéster sólida con grupo carboxi terminal CRYLCOAT® (Cytec Industries Inc., Woodland Park, NJ). Las resinas adecuadas que contienen grupos amino, amido, carbamato o mercaptano, incluyendo grupos convertibles en ellos, son en general bien conocidas por los expertos en la técnica y se pueden preparar por métodos conocidos incluyendo la copolimerización de un monómero adecuadamente funcionalizado con un comonómero capaz de copolimerizarse con él.

45 En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico cuyos grupos funcionales son grupos amino, y el material oligomérico o polimérico se elige entre el grupo que consiste en las resinas acrílicas, resinas de poliuretano, aductos de epoxi amina y resinas vinílicas, caracterizados porque el material oligomérico o polimérico tiene un índice de amina de 5 mg/g a 300 mg/g.

En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico cuyos grupos funcionales son grupos funcionales carbamato, y el material polimérico se elige entre el grupo que consiste

en las resinas acrílicas, resinas de poliuretano, aductos de epoxi amina y resinas vinílicas, caracterizados porque el material polimérico tiene una cantidad de sustancia específica de grupos carbamato de 0,1 mmol/g a 6 mmol/g.

En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico que está presente como una dispersión acuosa.

- 5 En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico que está presente como una disolución en un disolvente no acuoso.

En una variante preferida adicional, la composición reticulable comprende un material oligomérico o polimérico que está presente como un sólido en partículas, que tiene preferiblemente una temperatura de fusión en exceso de 35°C.

- 10 Las composiciones de revestimiento se preparan mezclando la mezcla que comprende el producto H como reticulante con una resina aglomerante polimérica que tiene átomos de hidrógeno activo, es decir al menos uno entre los grupos hidroxilo, grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, grupos carbamato, grupos amida, grupos imida, grupos amino, grupos imino, grupos mercaptano o grupos fosfina. La mezcla resultante se homogeniza y se aplica a una sustrato por pulverización, aplicación con brocha, revestimiento con cable, revestimiento en cortina, revestimiento con cuchilla, revestimiento por rodillos, inmersión, deposición electroforética, pulverización en polvo o pulverización electrostática.

La relación entre la masa de sólidos de la resina aglomerante y la masa del producto H es preferiblemente de 99/1 a 1/99, de forma particularmente preferida de 95/5 a 60/40, y lo más preferido de 90/10 a 70/30.

- 20 Como las composiciones reticulantes que comprenden los productos H, cuando se catalizan de forma adecuada, son ya activas a temperatura ambiente (20°C a 25°C), son particularmente útiles para el curado de revestimientos sobre sustratos sensibles al calor, tales como papel, cartón, textiles, cuero, madera, madera fabricada y también plásticos, incluyendo materiales compuestos, termoplásticos y termoendurecibles. También sirven, evidentemente, como reticulantes para composiciones de revestimiento que se usan sobre sustratos tales como metales, superficies semiconductoras, cerámicas, piedras, yeso, vidrio y hormigón que permiten temperaturas de curado superiores. La aplicación de dicha composición reticulante en combinación con las resinas aglomerantes mencionadas anteriormente junto con un catalizador apropiado también puede ser considerada cuando la temperatura de curado o el ahorro de energía sean un problema.

- 30 Los catalizadores adecuados son preferiblemente catalizadores ácidos, particularmente los elegidos entre el grupo que consiste en los ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos fosfónicos orgánicos, sulfonimidias orgánicas y ácidos de Lewis, o sales o complejos de ácidos de Lewis tales como las sales de amina y complejos de éter. Los catalizadores útiles son ácido para-toluenosulfónico (pTSA), ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA) y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNSA), que también pueden estar bloqueados con aminas volátiles. Los particularmente preferidos son la N-metilsulfonil-p-toluenosulfonamida (MTSI), ácido para-toluenosulfónico (pTSA), dodecilbencenosulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA) y ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNSA). Evidentemente también pueden utilizarse catalizadores ácidos bloqueados en los que el ácido se libera, p. ej. por calentamiento, tales como los ésteres ácidos o los productos de la reacción de ácidos y compuestos epóxido-funcionales. Los catalizadores particularmente útiles son los catalizadores ácidos, tales como ácido toluenosulfónico o ácido dinonilnaftalenodisulfónico, que generalmente se disuelven en alcohol.

- 40 Los aditivos habituales tales como disolventes orgánicos, agentes coalescentes, desespumantes, agentes igualadores, agentes de relleno, pigmentos, fotoestabilizantes, antioxidantes, colorantes, agentes de control de flujo, agentes de control de escurrimiento, agentes antidescascarillado, agentes anticompactación, promotores de adhesión, agentes humectantes, conservantes, plastificantes, agentes de desmoldeo e inhibidores de la corrosión pueden, por supuesto, utilizarse en las composiciones de revestimiento que comprenden las composiciones reticulantes de la presente invención.

- 45 Las composiciones reticulantes de esta invención pueden ser aplicadas como tales preferiblemente a sustratos sensibles al calor elegidos entre el grupo que consiste en papel, textiles, madera, madera fabricada, cuero o materiales celulósicos para cuyo objetivo pueden mezclarse con al menos un catalizador, agente de relleno, agente humectante, disolvente y diluyente y aplicarse al sustrato.

- 50 Las composiciones curables de esta invención pueden emplearse preferiblemente como revestimientos en las áreas generales de revestimiento tales como fabricación de equipo original (OEM), incluyendo los revestimientos de automoción, revestimientos para la industria en general, incluyendo revestimientos de mantenimiento industrial, revestimientos arquitectónicos, revestimientos de equipos agrícolas y de construcción (ACE), revestimientos en polvo, revestimientos en continuo, revestimientos para latas, recubrimientos para maderas y revestimientos de curado a baja temperatura para el acabado de automóviles. Se pueden utilizar para como revestimientos para alambres, aparatos, partes del automóvil, mobiliario, tuberías, maquinaria y similares. También pueden ser utilizadas en aplicaciones electrónicas, incluyendo revestimientos para placas de circuitos metalizadas, superficies semiconductoras, pantallas y empaquetamientos para circuitería electrónica.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse mediante cualquiera de las técnicas conocidas, tales como pulverización, inmersión, aplicación con brocha, revestimiento con cable, revestimiento en cortina y usando una rasqueta. Si se formulan como sólidos, también pueden ser usadas como reticulantes en composiciones de revestimiento en polvo y pueden ser aplicados por los métodos usuales tales como pulverización electrostática o espolvoreado.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin pretender limitarla. Todas las concentraciones (potencia) y relaciones indicadas en “%” son porcentaje en peso (relación de la masa m_B de una sustancia específica B dividida por la masa m de la mezcla, en el caso de una concentración, o por la masa m_D de la segunda sustancia D en el caso de una relación). El índice de ácido se define, según la norma DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación entre la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra que se analiza 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 según la norma DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación entre 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 dicha muestra (masa de los sólidos en la muestra para disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es “mg/g”. Las viscosidades dinámicas se midieron en la escala de Gardner-Holt y se convirtieron a unidades del SI (mPa·s). GO significa glicol y EU etilénurea. n es el símbolo de la cantidad física “cantidad de sustancia” cuya unidad en el SI es “mol”. M es el símbolo de la cantidad física “peso molecular” cuya unidad en el SI es “kg/mol”.

Los análisis por RMN de ^{13}C se han realizado con un espectrómetro de 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 sulfóxido de dimetilo- d_6 .

La medida del peso molecular de los productos de reacción se realizó por HPSEC o por cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano como disolvente, con 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 una detección refractométrica usando una serie de columnas rellenas con perlas de poliestireno reticulado con un diámetro de partícula de 5 μ m, con tamaño de poro de 100 nm (1x), 50 nm (2x) y 10 nm (3x), proporcionando un intervalo de medida de 100 g/mol a 50 kg/mol, para calibración con patrones de poliestireno. La recogida de datos y análisis se realizó con un programa proporcionado por Polymer Standards Service WinGPC System.

Ejemplo 1

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

Se cargaron 297 g (2,05 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,5 litros con purga de nitrógeno. Se añadieron lentamente 41 g (0,68 mol) de urea sólida durante quince minutos, y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación, produciendo la formación *in situ* de 4,5-dihidroxi-etilénurea (DHEU) y su producto de reacción con glioxal. Se ajustó el pH a 4,5 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato de sodio que tenía un porcentaje en peso de sólidos de 10% para realizar más extensamente la reacción de la DHEU con el glioxal y se mantuvo con agitación durante una hora a la temperatura indicada. Al final de este periodo, se añadieron 66 g (0,68 mol) de etilénurea hemihidrato (2-imidazolidinona), se ajustó el pH a 6,5 mediante la adición de una disolución acuosa de bicarbonato de sodio y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. A continuación, se añadieron 474 g (14,8 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,6 por adición de ácido sulfúrico acuoso con un porcentaje en peso del soluto de 25% y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a (45 \pm 3)°C durante dos horas. Al final de la etapa de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a aproximadamente 6,6 por adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 495 g (6,7 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,0 por adición de ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a (48 \pm 3)°C durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,7 por adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 352 g (4,76 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,5 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a (48 \pm 3)°C durante dos horas. Al final de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). La temperatura de reacción se aumentó entonces a (55 \pm 5)°C para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo una resina reticulante, denominada en la parte siguiente de la presente memoria “Reticulante 1”, que tenía un porcentaje en peso de sólidos de 67% y una viscosidad dinámica de aproximadamente 1.400 mPa·s.

El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante se determinaron por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(>\text{C=O}) = 1,18 \text{ mol/mol}$; “>C=O” indica el total de grupos carbonilo en la urea y la etilenurea, y por HPSEC ($P_m = 1.390 \text{ g/mol}$, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación $n(\text{-OBu})/n(\text{-OMe})$ entre la cantidad de sustancia $n(\text{-OBu})$ de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia $n(\text{-OMe})$ de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 6,24 mol/1,0 mol.

Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente a temperatura ambiente (23°C) se obtuvieron películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias y superior estabilidad de la formulación. Para este ensayo, se prepararon composiciones de revestimiento claras a partir del Reticulante 1 (17,9 g) y para comparación a partir de una mezcla (“Reticulante 1C”) de 20 g de una resina de urea n-butilada formaldehído “Reticulante 1C1” disuelta en n-butanol y que tiene un porcentaje en peso de sólidos de 60% con una relación de cantidad de sustancia entre la urea y los grupos formaldehído y n-butoxi combinados de 1 mol: 2,3 moles: 1,0 mol y un peso molecular medio en peso de 3.300 g/mol, con 4,2 g de una resina de melamina totalmente butilada formaldehído “Reticulante 1C2” que tiene un porcentaje en peso de sólidos de aproximadamente 99%, con una relación de cantidad de sustancia entre la melamina y los grupos formaldehído y n-butoxi combinados de 1 mol: 5,9 moles: 4,6 moles, y que tiene un peso molecular medio en peso de 2.300 g/mol, con una resina alquídica de aceite corto (“resina alquídica”, usada también en los otros ejemplos a menos que se mencione específicamente) basada en aceite de coco disuelto en xileno con un porcentaje en peso de sólidos de 60%, con un índice de ácido de 12 mg/g y un índice de hidroxilo de 155 mg/g (Beckosol® 12-035, Reichhold Chemicals) según la siguiente receta:

Tabla 1.1 Recetas de las composiciones de revestimiento C1 y C1C

Composición de revestimiento	C1	C1C
Resina alquídica	46,7 g	40,0 g
Reticulante	Reticulante 1, 17,9 g	Reticulante 1C, 24,2 g
Metoxipropanol	0,8 g	0,8 g
Catalizador	Catalizador 1, 0,8 g	Catalizador 2, 4,0 g
n-Butanol	8,0 g	8,0 g
Acetato de n-butilo	25,8 g	23,0 g

El catalizador 1 es una disolución de ácido dinonilnaftalenosulfónico en isobutanol con un porcentaje en peso de sólidos de 40% y el catalizador 2 es una disolución de ácido para-toluenosulfónico en isopropanol con un porcentaje en peso de sólidos de 40%.

Las siguientes propiedades se midieron sobre placas de vidrio en las que se habían aplicado las composiciones de revestimiento C1 y C1C mediante un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer denominada “#65”.

Tabla 1.2 Características del revestimiento después de curado a temperatura ambiente (23°C)

Composición de revestimiento	C1	C1C
Sustrato	Vidrio	Vidrio
Apariencia de la película	Buena	Buena
Dureza después de 24 h, Köening en s	62	117
Dureza después de 11 días, Köening en s	117	157

(1A.2) Ejemplo 2: Resina de metil éter de la 4,5-alcoxi-2-imidazolidinona y 2-imidazolidinona-etanodial (OMe = 2,3)

Concepto: reacción en etapas de 4,5-dimetoxiEU con GO seguido por reacción con EU

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

Se cargaron 100 g (0,68 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y se ajustó el pH a 6,5 con bicarbonato de sodio sólido. Se añadieron 50 g (0,34 mol) de dimetoxietilenurea (4,5-dimetoxi-2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se

calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante tres a ocho horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 29,3 g (0,34 mol) de etilenurea (2-imidazolidinona, sólida) y se ajustó el pH a entre 6,5 y 7,0 con bicarbonato de sodio sólido. La mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante cuatro horas con agitación. Se obtuvo un producto no eterificado con un porcentaje en peso de sólidos de 70%. 80 g de este producto no eterificado se transfirieron a otro reactor y se añadieron 109 g (3,4 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de tres horas de metilación se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó lentamente el exceso de metanol y agua a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) hasta que se eliminó un porcentaje en peso de aproximadamente 36% a 40% de la masa de reacción total. El pH se ajustó a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y la temperatura de reacción se aumentó entonces y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de tres horas de metilación, se ajustó a continuación el pH de la mezcla de reacción a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó lentamente el exceso de metanol y agua a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) hasta que se obtuvo el producto ("Reticulante 2") con un porcentaje en peso de sólidos de 82%.

Se determinaron el grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarillo paja (70 g) mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(-\text{O}-\text{alquilo})/n(\text{carbonilo total}) = 2,3 \text{ mol/mol}$; "carbonilo total" indica los grupos carbonilo del derivado de 2-imidazolidinona y la etilenurea, y por HPSEC ($P_m = 610 \text{ g/mol}$, P_m indica el peso molecular medio en peso). Se calculó que el grado de alquilación de los átomos de carbono aldehídicos, expresado como la relación entre la cantidad de sustancia de los grupos alcoxi enlazados a los átomos de carbono aldehídicos y la cantidad de sustancia de los átomos de carbono carbonílicos en la alquilenurea cíclica, era de 1,65 mol/mol.

Cuando se evaluó este Reticulante 2 (producto metil éter) en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente, se obtuvieron películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan una resina de urea-formaldehído "Reticulante 2C" que tiene una relación entre la cantidad de sustancia de la urea y la cantidad de sustancia de formaldehído combinado de 1 mol:2,7 mol, y una relación entre la cantidad de sustancia de la urea y la cantidad de sustancia del metanol combinado de 1 mol:1,7 mol, como reticulante. También se encontró que el Reticulante 2 presentaba una estabilidad de la formulación superior.

Se prepararon composiciones de revestimiento con la resina alquídica del ejemplo 1 que comprende el Reticulante 2 según la invención (composición de revestimiento C2) y una composición de revestimiento comparativa (composición de revestimiento C2C) con el Reticulante 2C y se aplicaron sobre paneles de acero galvanizado (ED-5050).

Tabla 2.1. Composición de revestimiento

Composición de revestimiento	C2	C2C
Reticulante de	Ejemplo 2 (reticulante 2)	Ejemplo de control (reticulante 2C)
Resina alquídica, resina sólida	58,3 g	58,3 g
Reticulante, resina sólida	Reticulante 2, 18,3 g	Reticulante 2C, 15,3 g
Metoxipropanol	1,0	1,0
Catalizador	Catalizador 2, 2,5 g	Catalizador 2, 2,5 g
1-Butanol	10,0	10,0
Etanol	12,9	10,0

Tabla 2.2. Características del revestimiento usando paneles de acero imprimado por electrodeposición "ED 5050" y un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #65, el curado se realizó a 65°C durante veinte minutos

Composición de revestimiento	C2	C2C
Reticulante	Reticulante 2	Reticulante 2C
Apariencia de la película	Buena	Buena

Dureza después de 24 h, Kőening en s	119	113
Resistencia MEK	200 (70%)	200 (10%)

Como resistencia MEK, se registra el número de frotamientos dobles hasta que la película de revestimiento se daña. El porcentaje mostrado indica el área dañada después de 200 frotamientos dobles (el ensayo terminó después de 200 frotamientos dobles).

5 Ejemplo 3

(1B.1) Resina de etil éter de urea y 2-imidazolidinona-etanodial en relación 60/40

Se preparó una resina según la invención mediante el siguiente procedimiento: se cargaron 73 g (0,5 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%), 230,5 g (5,0 mol) de etanol y 3,1 g (0,05 mol) de ácido bórico en un reactor de 0,5 litros. A continuación se añadió urea (15 g, 0,25 mol) durante un periodo de nueve minutos. El pH de la disolución de reacción después de la adición de urea fue de 2,41 por lo que no fue necesario ningún ajuste adicional. La mezcla de reacción se calentó a 55°C y se mantuvo durante 5 horas. A continuación se añadieron 13,8 g (0,16 mol) de etilurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida con un porcentaje en peso de 90%) y la mezcla de reacción se calentó a 50°C durante 4 horas adicionales. El producto resultante tenía un valor de color APHA de 38. A continuación se concentró la mezcla de reacción a presión reducida hasta que se obtuvo un producto con un porcentaje en peso de sólidos de 70%. El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución oleosa de reticulante viscosa de color amarillo muy pálido resultante se determinó mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(-\text{O}-\text{alquil})/n(\text{carbonilo total}) = 1,31$ mol/mol: "carbonilo total indica los grupos carbonilo del derivado de 2-imidazolidinona y la etilurea y HPSEC ($P_m = 534$ g/mol, P_m indica el valor de peso molecular medio en peso).

20 Se evaluó este producto reticulante en aplicaciones de revestimiento de superficie curado térmicamente y a temperatura ambiente y produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables con las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulantes.

(1B.2) Ejemplo 4: Resina de etil éter de urea y 2-imidazolidinona-etanodial con una relación de 67/33.

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

Se cargaron 58,1 g (0,4 mol) de una disolución acuosa de glioxal con un contenido de sólidos de 40%, 184 g (4,0 mol) de etanol, 2,5 g (0,04 mol) de ácido bórico y 15 g (0,25 mol) de urea en un reactor de 0,5 litros. El pH inicial de la disolución de reacción fue de 2,48 por lo que no fue necesario ningún ajuste adicional. La mezcla de reacción se calentó a 55°C y se mantuvo durante cinco horas. A continuación la mezcla de reacción se concentró a presión reducida para obtener 89,0 g de un aceite ligeramente viscoso. Se añadieron 138 g (3,0 mol) de etanol seguido por 10,6 g (0,123 mol) de EU y la mezcla de reacción se calentó a 55°C durante dos horas adicionales. A continuación la mezcla de reacción se concentró a presión reducida hasta que se obtuvo un producto (Reticulante 4) con un porcentaje en peso de sólidos de 82%. El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución oleosa de reticulante viscosa de color amarillo muy pálido resultante (81 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(-\text{O}-\text{alquil})/n(\text{carbonilo total}) = 1,41$ mol/mol: "carbonilo total" indica los grupos carbonilo del derivado de 2-imidazolidinona y la etilurea y por HPSEC ($P_m = 371$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso).

Tabla 4.1 Composiciones de revestimiento

Composición de revestimiento	C4	C4C
Reticulante de	Ejemplo 4 (147A)	Ejemplo comparativo
Resina alquídica	58,4 g	58,4 g
Reticulante	Reticulante 4, 20,1 g	Reticulante 2C1, 15,6 g
Metoxipropanol	1,0	1,0
Catalizador 2	2,5 g	2,5 g
1-Butanol	10,0	10,0
Etanol	8,0 g	12,5 g

Tabla 4.2 Características de revestimiento medidas sobre láminas de acero ED 5050, curado a 65°C durante cinco minutos, película aplicada mediante un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #65

Composición de revestimiento	C4	C4C
Reticulante del ejemplo	4	2C1 (comparativo)
Apariencia de la película	Buena	Buena
Dureza después de 24 h, Kőening en s	44	53
Resistencia MEK	150	200- pérdida de 50%

5 (1B.3) Ejemplo 5: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona y urea-etanodial (híbrido de butil, metil EU-GO-Urea) en condiciones ácidas

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

10 Se cargaron 370 g (2,55 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,5 litros con purga de nitrógeno. Se añadieron lentamente 51 g (0,85 mol) de urea sólida durante 15 minutos y la mezcla resultante se calentó hasta una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas y media con agitación, lo que produjo la formación *in situ* de 4,5-dihidroxi-etilenurea (DHEU) y su producto de reacción con glioxal. El peso molecular se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 358$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). A 210 g de este producto, se le añadieron 41 g (0,89 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida); se midió el pH que era 2,87 y no se necesitó ningún ajuste adicional. La mezcla resultante se calentó a un temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Se determinó el peso molecular mediante análisis por HPSEC ($P_m = 498$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso).

20 Se transfirieron 125 g de este producto a una vasija de reacción con purga de nitrógeno. En este punto, se añadieron 204 g (6,4 mol) de metanol y el pH se ajustó a aproximadamente 2,6 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(45 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de la metilación el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio acuoso (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se añadieron 118 (1,59 mol) de 1-butanol y se eliminó lentamente a presión reducida el exceso de agua, metanol y butanol en hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 48%.

25 El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{carbonilo total EU + urea}) = 1,61$ mol/mol; "EU" indica etilenurea, y por HPSEC ($P_m = 1.340$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 0,89 mol/1,0 mol.

30 Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado a temperatura ambiente, produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan una resina de amino-formaldehído como reticulantes y una estabilidad de la formulación superior.

(2.1) Ejemplo 6: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona y urea-etanodial para formar un híbrido de cadena extendida de butil metil EU-GO-urea.

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

40 Se cargaron 126 g (0,87 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,5 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 69 g (0,73 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 11 g (0,18 mol) de urea (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto, se añadieron 160 g (5,0 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de dos horas de metilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El peso molecular de la disolución de reticulante diluida resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 2.254$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Se eliminó lentamente el exceso de metanol y agua a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa,

equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación se añadieron 126 g (1,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5-7,0 con disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó lentamente el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación se añadieron 152 g (2,05 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas y media. Al final de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). A continuación se aumentó la temperatura de reacción a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo una resina reticulante "reticulante 6" que tenía una viscosidad dinámica de aproximadamente 1.400 mPa·s y un porcentaje en peso de sólidos de 64%.

El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{carbonilo EU} + \text{urea total}) = 1,35 \text{ mol/mol}$; "EU" indica etilénica, y por HPSEC ($P_m = 3.148 \text{ g/mol}$, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 4,57 mol/1,0 mol.

Cuando se evaluó el producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado a temperatura ambiente produjo películas de revestimiento con buena apariencia y propiedades de resistencia satisfactorias.

Tabla 6.1 Composición de revestimiento (masas en g)

Composición de revestimiento	6.1	6C
Reticulante de	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo
Resina alquídica	52,6	45,0 g
Reticulante de este ejemplo	21,2	0
Reticulante 1C1	0	22,5
Reticulante 1C2	0	4,7
Metoxipropanol	0,9	0,9
Catalizador 1	0,9	0
Catalizador 2	0	4,5
1-Butanol	9,0	9,0
Acetato de butilo	15,4	13,4

25

Tabla 6.2 Características del revestimiento de películas aplicadas mediante un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #65 sobre láminas de acero galvanizado laminado en frío (CRSB-1000)

Composición de revestimiento	6.1	6C
Reticulante del ejemplo	6	1C2 (comparativo)
Sustrato	ED CRS B-1000	ED CRS B-1000
Sólidos en la formulación	45%	45%
Curado a temp. ambiente (23°C)		
Apariencia de la película	Buena	Buena
Dureza 48 h, dureza Köening	120 s	179 s

Resistencia MEK	25 l r / 200 m r	50 l r / 200 l r
Nota: MEK: l = ligeramente, r = rayado, m = mucho, sd = sin daño		
Impresión- 0 = sin daño, 5 = muy dañado		

Ejemplo 7 comparativo: muestra un P_m inferior en ausencia de adición de urea para la extensión de la cadena

5 Se preparó una resina sin adición de urea según el siguiente procedimiento: se cargaron 126 g (0,87 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,5 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 69 g (0,73 mol) de etilurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto, se añadieron 100 g (3,2 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de dos horas de metilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El peso molecular de la disolución de reticulante diluida resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 1.207$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso).

Tabla 7: Comparación del P_m por HPSEC

		P_m en g/mol
Resina de 2-imidazolidona metilada-urea-etanodial (1ª etapa de alquilación)	Ejemplo 6	2.254
Resina de 2-imidazolidona metilada-etanodial (1ª etapa de alquilación)	Ejemplo comparativo 7	1.207

15 (2.2) Ejemplo 8: Preparación de una resina de 2-imidazolidinona no eterificada y acetoguanamina-etanodial para formar un híbrido de EU-GO-acetoguanamina de cadena extendida

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

20 Se cargaron 46 g (0,33 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 26,6 g (0,28 mol) de etilurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 1,75 g (0,014 mol) de acetoguanamina (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto, se añadieron 31 g (0,99 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,7 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El peso molecular de la disolución de reticulante diluida resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 728$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C y cromatografía en capa fina usando como eluyente 90:10 de cloruro de metileno:metanol sobre placa de gel de sílice indicaron la incorporación de la acetoguanamina.

(2.3) Ejemplo 9: Preparación de una resina de 2-imidazolidinona no eterificada y melamina-etanodial para formar un híbrido de cadena extendida

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

40 Se cargaron 46 g (0,33 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 26,6 g (0,28 mol) de etilurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 1,77 g (0,014 mol) de cristal de melamina (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas y media con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 1,77 g (0,014 mol) adicionales de cristal de melamina (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. El peso molecular de la disolución de reticulante no eterificado resultante se

determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 728$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C indicaron la incorporación de la melamina después de cada adición.

(2.4) Ejemplo 10: Preparación de una resina de 2-imidazolidinona no eterificada y melamina-etanodial para formar un híbrido de cadena extendida.

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

Se cargaron 254,6 g (1,76 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,5 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 151,8 g (1,59 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante tres horas con agitación. Al final de este periodo, se ajustó el pH a 7,0 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (como anteriormente), después de lo cual se añadieron lentamente 31,0 (0,24 mol) de cristal de melamina (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante tres horas con agitación. A medida que la reacción avanzaba se obtuvo un producto de reticulante no eterificado viscoso de color amarillo pálido con una viscosidad dinámica de aproximadamente 2.000 mPa·s y un porcentaje en peso de sólidos de 61,5%. El peso molecular de la disolución de reticulante no eterificado resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 530$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C y espectroscopía infrarroja indicaron la incorporación de la melamina en el reticulante.

(2.5) Ejemplo 11: Preparación de una resina de metil éter de 2-imidazolidinona y N,N',N''-trimetilmelamina-etanodial para formar un híbrido de cadena extendida.

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

Se cargaron 46 g (0,33 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 26,6 g (0,28 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 3,2 g (0,019 mol) de N,N',N''-trimetilmelamina (sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto se añadieron 90 g (2,8 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,7 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El peso molecular de la disolución de reticulante diluida resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 1.590$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C mostraron la incorporación de la N,N',N''-trimetilmelamina.

35 (3.1) Ejemplo 12: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona y carbamato de butilo-etanodial para formar un híbrido con extremos desactivados.

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

Se cargaron 280 g (1,93 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 154 g (1,62 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 415 g (12,94 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso del soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas. Al final de esta destilación, se añadieron 275 g (3,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,26 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 331 g (4,46 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). La temperatura de reacción se aumentó entonces a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente

reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 65,3%.

5 El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante (479 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{EU}) = 1,74$ mol/mol; "EU" indica etilenurea, y por HPSEC ($P_m = 2.898$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 2,48 mol/1,0 mol.

10 Se cargaron 50 g del producto anterior en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno. Se añadieron 1,02 (0,008 mol) de carbamato de 1-butilo y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación hasta que se disolvió el carbamato de butilo. La masa de reacción se enfrió y el pH se ajustó a aproximadamente 2,0 a 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación la temperatura de reacción se aumentó y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante una hora y media. Al final de este periodo el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 5,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%).

15 El peso molecular de la disolución de reticulante resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 5.300$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C indicaron la incorporación de la especie carbamato de butilo en el reticulante.

20 Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulante y una estabilidad de la formulación superior.

(3.2) Ejemplo 13: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona y carbamato de butilo-etanodial para formar un híbrido con extremos desactivados.

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

25 Se cargaron 280 g (1,93 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 154 g (1,62 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 415 g (12,94 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso del soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas. Al final de esta destilación, se añadieron 275 g (3,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,26 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 331 g (4,46 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). Se añadieron 9,5 g (0,08 mol) de carbamato de butilo y la temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). La temperatura de reacción se aumentó a continuación a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 65,3%. El análisis por RMN de ^{13}C indicó la incorporación de la especie carbamato de butilo en el reticulante.

50 Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulante y una estabilidad de la formulación superior.

(3.3) Ejemplo 14: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona e hidroxietil-2-imidazolidinona-etanodial para formar un híbrido con extremos desactivados (híbrido de butil, metil EU-GO-HEEU).

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

Se cargaron 280 g (1,93 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 154 g (1,62 mol) de etilenurea

hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 25 g (0,19 mol) de hidroxietil-etilénurea (hidroxietil-2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto se añadieron 415 g (12,94 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso del soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas. Al final de esta destilación, se añadieron 275 g (3,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,26 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 331 g (4,46 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). La temperatura de reacción se aumentó entonces a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 68,7%.

El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante (479 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{carbonilo EU} + \text{HEEU total}) = 1,56 \text{ mol/mol}$; "EU" indica etilénurea, y por HPSEC ($P_m = 2.570 \text{ g/mol}$, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 4,57 mol/1,0 mol.

Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulante y una estabilidad de la formulación superior.

(3.4) Ejemplo 15: Preparación de una resina de butil metil éter de 2-imidazolidinona y carbamato de butilo-etanodial para formar un híbrido con extremos desactivados.

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

Se cargaron 280 g (1,93 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 154 g (1,62 mol) de etilénurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 415 g (12,94 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas. Al final de esta destilación, se añadieron 275 g (3,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,26 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 331 g (4,46 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente).

A 242 g del producto de reacción anterior, se añadieron 3,8 g (0,05 mol) de melamina y la mezcla de reacción se mantuvo a 50°C durante dos horas. La temperatura de reacción se aumentó a continuación a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 68%.

El peso molecular de la disolución de reticulante resultante se determinó mediante análisis por HPSEC ($P_m = 2.190$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Los análisis por RMN de ^{13}C indicaron la incorporación de la especie melamina en el reticulante.

- 5 Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulante y una estabilidad de la formulación superior.

[4] Híbridos basados en las co-reacciones con resinas MF

- 10 (4.1) Ejemplo 16: Preparación de una resina co-reactiva de butil metil éter de 2-imidazolidinona-etanodial-melamina formaldehído.

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

- 15 Se cargaron 46 g (0,33 mol) de una disolución acuosa de glicoxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 26,6 g (0,28 mol) de etilurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 8,0 g de resina de melamina metilada con elevado contenido de imino-formaldehído ("MHIMF") que tiene una relación entre las cantidades de sustancia $n(\text{M})$ de la melamina, del formaldehído combinado $n(\text{F})$ y de los grupos metoxi $n(\text{MeO})$ de 1 mol:3,2 mol:1,6 mol con un porcentaje en peso de monómero de 62%, y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 50°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto, se añadieron 99 g (3,1 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,3 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se transfirieron 180 g del producto a una vasija de reacción y se añadieron 226 g (3,05 mol) de 1-butanol, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a aproximadamente 2,6 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación la temperatura de reacción se aumentó y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas y media. Al final de este periodo, el pH se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El producto diluido se filtró y se eliminó el exceso de agua, metanol y butanol lentamente a presión reducida hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 72%.

- 30 El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante (86 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{carbonilo EU total}) = 1,88$ mol/mol; "EU" indica etilurea, y por HPSEC ($P_m = 994$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 0,69 mol/1,0 mol. El análisis de RMN por ^{13}C indicó además la incorporación de la MHIMF a la resina.

- 35 Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente, produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulantes y una estabilidad de la formulación superior. Este ejemplo ha mostrado un color mejorado por curado por sobrecocción, es decir curado a temperaturas superiores durante un periodo de tiempo prolongado.

- 40 En la siguiente tabla, las propiedades de esta resina híbrida se comparan con una resina de etilurea-glicoxal ("resina de EU-GO") preparado por el siguiente procedimiento:

- 45 Se cargaron 363 g (2,6 mol) de una disolución acuosa de glicoxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 por adición de una disolución acuosa de bicarbonato de sodio con un porcentaje en peso de sólidos de 10%. Se añadieron 207 g (2,18 mol) de etilurea (2-imidazolidinona hemihidrato, sólida) y la mezcla resultante se calentó hasta una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante tres horas con agitación. Al final de tres horas, se añadieron 464 g (14,5 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,5 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso del soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante tres horas. Al final de tres horas de metilación, se añadieron 998 g (13,5 mol) de 1-butanol y el pH se reajustó a 2,5 con ácido sulfúrico acuoso como anteriormente. La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante una hora y a continuación se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) hasta que se eliminó un porcentaje en peso de aproximadamente 36% a 40% de la masa de reacción total. La mezcla de reacción restante se enfrió a continuación hasta aproximadamente 35°C y el pH de la mezcla de reacción se ajustó entonces a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio que tenía un porcentaje en peso de sólidos de 25%. La temperatura de reacción se aumentó a continuación a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ y se prosiguió la eliminación del exceso de metanol y butanol a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm

de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvieron una viscosidad dinámica de aproximadamente 300 mPa·s y un porcentaje en peso de sólidos de 63%. Se filtró la disolución de producto resultante.

5 El grado de eterificación de la disolución de reticulante de color amarillo paja resultante (814 g) se determinó mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(-\text{O}-\text{alquil})/n(\text{EU}) = 1,92$ mol/mol; "EU" indica etilenurea, su peso molecular se determinó por HPSEC como $P_m = 1.553$ g/mol, donde P_m indica el peso molecular medio en peso. La fracción del área en el gráfico de la diferencia del número de refracción frente al volumen de elución proporcionado habitualmente en un análisis de exclusión de tamaños de alta resolución, que también se denomina cromatografía de permeación en gel, del intervalo de peso molecular bajo, es decir, por debajo de un peso molecular de 1 kg/mol, fue de 34,1%. El color Hazen (determinado según la norma DIN-ISO- 6271) fue 383. La relación entre la cantidad de sustancia $n(-\text{O}Bu)$ de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia $n(-\text{OMe})$ de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 2,7 mol/1,0 mol.

Tabla 16. Composición de revestimiento

Composición de revestimiento	C16.1	C16.2
Reticulante de	Ejemplo 16	Ejemplo comparativo ("resina de EU GO")
Resina alquídica	52,5 g	52,5 g
Producto CLA	18,8 g	21,8 g
Etanol	9 g	9 g
Metoxipropanol	0,9 g	0,9 g
Catalizador 2	1,13 g	1,13 g
Acetato de butilo	17,7 g	14,7 g

15 Tabla 16.2. Características de revestimiento; composición de revestimiento de la tabla anterior aplicada mediante un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #65 sobre láminas de acero que tienen una capa de fondo blanca (WBC-B-1000) y curada a 65°C durante quince minutos.

Composición de revestimiento	C15.1	C16.2
Reticulante del ejemplo	16	"resina de EU-GO"
Dureza después de 24 h (péndulo de Köening)	63 s	98 s
Amarillez (CIELAB b) antes del tratamiento térmico	-1,1	-0,6
Amarillez (CIELAB b) después del tratamiento térmico (dos horas, 80°C)	-1,0	+0,1

Los paneles con la capa de fondo blanca se prepararon como sigue:

20 La composición de revestimiento para la capa de fondo blanca era una mezcla de 810 g de una resina acrílica de base disolvente con funcionalidad hidroxilada suministrada con un porcentaje en peso de 65% de sólidos en una mezcla de xileno y n-butanol, que tenía una Tg aproximada de 10°C y un peso molecular medio en peso de 37.000 g/mol y un índice de hidroxilo de 80 mg/g y un índice de ácido de 12,5 mg/g, con 190 g de resina de melamina metilada formaldehído con elevado contenido de imino (resina MHIMF, véase anteriormente) con TiO_2 molido en el acrílico en un pigmento para una carga de resina (relación en masa) de 1,16. La capa de fondo blanca se formuló para tener 25 65,9% de sólidos totales y 30,5% de los sólidos totales de resina (TRS). El TiO_2 se molió en el acrílico en presencia de relaciones en masa de 10% de n-butanol sobre TRS, 2% de metoxipropanol sobre TRS y 47% de acetato de butilo sobre TRS, con la ayuda de un porcentaje en peso de 2,0% de dispersante de pigmento polimérico no iónico sobre TRS. La formulación se aplicó sobre B-1000 CRS (acero laminado en frío) usando un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #35. Se dejó que la formulación aplicada opacificara en condiciones ambientales durante diez minutos y se curó a 140°C durante diez minutos. El grosor de película de los paneles fue de 0,7 milésimas de pulgada ($0,7 \times 25,4 \mu\text{m} = 17,9 \mu\text{m}$).

(4.2) Ejemplo 17: Preparación de un híbrido de MHIMF y GO-EU

Se cargaron 100 g de la resina de MHIMF descrita anteriormente en una vasija de reacción de 0,25 litros con purga de nitrógeno y se añadieron 58 g (0,4 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%). Se midió que el pH era de 6,85 y no fue necesario ningún ajuste adicional. La mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. El análisis por RMN de ¹³C de este producto de reacción indicó que los restos derivados del glioxal estaban enlazados al anillo de melamina.

Se cargaron 70 g (con un porcentaje en peso calculado de soluto de aproximadamente 65%) del producto de reacción anterior en una vasija de reacción con purga de nitrógeno. Se añadieron 9,5 g (0,1 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y 10 g de agua desionizada. Se midió que el pH era de 6,43 y no fue necesario ningún ajuste adicional. La mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. En este punto, se añadieron 77 g (2,4 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,8 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a (48 ± 3)°C durante dos horas. Al final de dos horas se añadieron 55 g (0,74 mol) de 1-butanol, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a aproximadamente 2,8 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y la temperatura de reacción se aumentó a continuación y se mantuvo a (48 ± 3)°C durante dos horas. Al final de este periodo, el pH se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). El producto diluido se filtró y se eliminó lentamente el exceso de agua, metanol y butanol a presión reducida hasta que se obtuvieron 48 g de una disolución de resina reticulante amarilla con un porcentaje en peso de sólido de 72%. La formación de un producto híbrido de metil butil éter mixto se confirmó mediante análisis por RMN de ¹³C.

Cuando se evaluó este producto híbrido de éter mixto en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente, produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulantes y una estabilidad de la formulación superior.

[5] Híbridos basados en las co-reacciones con bis-butoxicarbonilamino-triazina

(5.1) Ejemplo 18: Preparación de una resina de 2-imidazolidinona no eterificada-etanodial en agua

Se cargaron 46 g (0,33 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción de 0,1 litros con purga de nitrógeno y se ajustó el pH a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 26,6 g (0,28 mol) de etilenurea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. El análisis por RMN de ¹³C confirmó la formación de la resina de 2-imidazolidinona no eterificada-etanodial en agua. Este producto se almacenó a una temperatura entre 15°C y 20°C hasta su uso posterior.

(5.2) Ejemplo 19: Reacción de la EU-GO con BBCT

Se preparó una resina según la invención como sigue:

Se cargaron 10 g del producto del ejemplo 18 en una vasija de reacción con purga de nitrógeno. Se ajustó el pH a 6,4 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se cargaron 10 g (0,31 mol) de metanol y 1,25 g (0,004 mol) de bis-butoxicarbonilamino-monoamino-triazina en la vasija de reacción. Se mezclaron los contenidos y se mantuvieron de temperatura ambiente (23°C) a 50°C durante un periodo de dos a seis horas. El análisis por RMN de ¹³C registrado, la cromatografía en capa fina proporcionaron evidencia de la incorporación o la modificación de la cadena por la triazina.

Cuando se evaluó este producto reticulante en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente, produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulantes y una estabilidad de la formulación superior.

Ejemplo 20: Reacción del glioxal con la bis-(butoxicarbonilamino)-monoamino-triazina (BBCT)

Se preparó una resina reticulante como sigue:

Se cargaron 145,09 g de una disolución acuosa de glioxal con un porcentaje en peso de soluto de 40% en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 65 g (2 mol) de bis-(butoxicarbonilamino)-monoamino-triazina y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 444 g de butanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a (48 ± 3)°C durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, el pH de la mezcla de

reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó lentamente el exceso de butanol y agua a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas.

- 5 Cuando se evaluó este producto reticulante en aplicaciones de revestimiento de superficies curado térmicamente y a temperatura ambiente, produjo películas de revestimiento con buena apariencia, propiedades de resistencia satisfactorias comparables a las formulaciones que usan resinas de amino-formaldehído como reticulantes y una estabilidad de la formulación superior.

[6] Híbridos basados en la "mezcla física" de varias moléculas base, aditivos o resinas de MF o UF

10 (6.1) Ejemplo 21: Preparación del butil metil éter de 2-imidazolidinona

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

Se cargaron 280 g (1,93 mol) de una disolución acuosa de glioxal (etanodial, con un porcentaje en peso de soluto de 40%) en una vasija de reacción con purga de nitrógeno y el pH se ajustó a 6,2 con una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (con un porcentaje en peso de sólidos de 10%). Se añadieron 154 g (1,62 mol) de etilénrea hemihidrato (2-imidazolidinona, sólida) y la mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación. Al final de este periodo, se añadieron 415 g (12,94 mol) de metanol. Se ajustó el pH a aproximadamente 2,4 con ácido sulfúrico acuoso (con un porcentaje en peso de soluto de 25%) y a continuación se aumentó la temperatura de reacción y se mantuvo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de metilación, se ajustó el pH de la mezcla de reacción a continuación a aproximadamente 6,6 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (porcentaje en peso de sólidos de 25%). Se eliminó el exceso de metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente 3,5 horas. Al final de esta destilación, se añadieron 275 g (3,70 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 2,26 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante 2,5 horas. Al final de dos horas y media de butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). Se eliminó el exceso de butanol, metanol y agua lentamente a presión reducida (25,333 kPa, lentamente reducida linealmente a 16 kPa, equivalente a 190 mm de Hg disminuida a 120 mm de Hg) durante un periodo de aproximadamente dos horas. Al final de esta destilación, se añadieron 331 g (4,46 mol) de 1-butanol y se reajustó el pH a aproximadamente 1,8 con ácido sulfúrico acuoso (como anteriormente). La temperatura de reacción se mantuvo de nuevo a $(48 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante dos horas. Al final de dos horas de esta segunda butilación, el pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a aproximadamente 6,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (como anteriormente). La temperatura de reacción se aumentó entonces a $(55 \pm 5)^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de butanol, metanol y agua a presión reducida (16 kPa, lentamente reducida linealmente a 6,7 kPa, equivalente a 120 mm de Hg disminuida a 50 mm de Hg) hasta que se obtuvo un porcentaje en peso de sólidos de 65,3%.

El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante (479 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C ($n(\text{-O-alkil})/n(\text{EU}) = 1,74$ mol/mol; "EU" indica etilénrea, y por HPSEC ($P_m = 2.898$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 2,48 mol/1,0 mol.

40 Ejemplo 22: Adición de urea

Se cargaron 40 g del producto del ejemplo 21 en una vasija de reacción con purga de nitrógeno. Se cargaron 0,26 g (0,04 mol) de urea sólida junto con 0,5 g de agua desionizada. La mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 40°C y 45°C y se mantuvo durante dos horas con agitación hasta que toda la urea se había disuelto. El análisis por RMN de ^{13}C confirmó la incorporación de la urea en el reticulante. El grado de alquilación de la disolución de reticulante amarilla resultante (40 g) se determinó mediante análisis por RMN de ^{13}C como $(n(\text{-O-alkil})/n(\text{EU}) = 1,67$ mol/mol; "EU" indica etilénrea. La relación entre la cantidad de sustancia de los grupos n-butoxi y la cantidad de sustancia de los grupos metoxi en los productos de reacción fue de 4,06 mol/1,0 mol.

(6.4) Ejemplo 23: Adición de carbamato de butilo

Se cargaron 40 g del producto del ejemplo 21 en una vasija de reacción con purga de nitrógeno. Se cargaron 2,6 g (0,02 mol) de carbamato de butilo sólido junto con 0,5 g de agua desionizada. La mezcla resultante se calentó a una temperatura de entre 25°C y 40°C y se mantuvo durante dos horas con agitación hasta que el carbamato de butilo se disolvió. El análisis por RMN de ^{13}C confirmó la incorporación del carbamato de butilo en el reticulante. El grado de alquilación y el peso molecular de la disolución de reticulante amarilla resultante (40 g) se determinaron mediante análisis por RMN de ^{13}C como $(n(\text{-O-alkil})/n(\text{EU}) = 1,04$ mol/mol; "EU" indica etilénrea, y por HPSEC ($P_m = 3.300$ g/mol, P_m indica el peso molecular medio en peso). Se encontraron los siguientes datos para el comportamiento curado.

Tabla 23. Composiciones de revestimiento y curado (medidas de dureza y amarillez después de curado a 65°C durante 15 minutos).

Composición de revestimiento	C23	C21 (comparativo)
Resina alquídica	52,5 g	52,5 g
Reticulante del ejemplo	23; 20,8 g	21; 21,8 g
Metoxipropanol	0,9 g	0,9 g
Catalizador 2	1,13 g	1,13 g
Etanol	9,0 g	9,0 g
Acetato de butilo	15,7 g	14,7 g
Dureza Köening	93 s	98 s
Amarillez (CIELAB b)	-0,3	-0,6

5 Para una dureza ligeramente inferior, hay una menor propensión a amarillear durante el curado frente al ejemplo comparativo.

(6.5) Ejemplo 24: Adición de trimetilmelamina

10 Se cargaron 40 g del producto del ejemplo 21 en una vasija de reacción con purga de nitrógeno. Se cargaron 0,27 g (0,002 mol) de trimetilmelamina sólida junto con 0,5 g de agua desionizada. La mezcla resultante se calentó a una temperatura entre 25°C y 40°C y se mantuvo durante dos horas con agitación hasta que se disolvió toda la trimetilmelamina. El análisis por RMN de ¹³C confirmó la incorporación de la trimetilmelamina en el reticulante.

Tabla 24.1: Composiciones de revestimiento (masa de los componentes en g)

Composición de revestimiento	C16	C22	C23	C24
Reticulante de	Ejemplo 16	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Resina alquídica	52,5	52,5	52,5	52,5
Producto CLA	18,8	20,8	20,8	20,8
Metoxipropanol	0,9	0,9	0,9	0,9
Catalizador 2	1,1	1,1	1,1	1,1
Acetato de butilo	17,7	15,7	15,7	15,7
Etanol	9,0	9,0	9,0	9,0

Tabla 24.2: Características de revestimiento

(Composiciones de revestimiento aplicadas a paneles de acero con base de fondo blanca como se describe en el ejemplo 16, usando un aplicador de revestimiento de tipo barra Mayer #65 y curadas a 65°C durante 15 minutos)				
Composición de revestimiento	C16	C22	C23	C24
Reticulante del ejemplo	16	22	23	24
Apariencia de la película	Buena	Buena	Buena	Buena
Dureza Köening después de 24 horas	63	127	93	126
Impresión en 1 hora	NM	0-1	NM	1-2
Los valores de impresión en 1 h de C22 y C24 son excelente/bueno				

REIVINDICACIONES

- 1.- Un producto H que puede ser utilizado como agente de reticulación que comprende una mezcla de los productos de reacción P de alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2 con productos de reacción adicionales que tienen como constituyentes, además de U y A2, también al menos uno entre los formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y los aldehídos monofuncionales A1, comprendiendo la mezcla que constituye el producto H los productos de reacción P obtenidos haciendo reaccionar alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2 y al menos uno de los siguientes productos de reacción:
- a) productos de reacción UMA2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2,
 - b) productos de reacción UMA1A2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
 - c) productos de reacción MA1A2 obtenidos por la reacción de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
 - d) productos de reacción UA1A2 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, aldehídos monofuncionales A1 y aldehídos multifuncionales A2,
 - e) productos de reacción MA2 obtenidos por la reacción de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos multifuncionales A2,
 - f) productos de reacción UA1 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1,
 - g) productos de reacción UMA1 obtenidos por la reacción de alquilenureas cíclicas U, formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1,
 - h) productos de reacción MA1 obtenidos por la reacción de formadores de aminoplastos M que son diferentes de las alquilenureas cíclicas U y aldehídos monofuncionales A1,
- en el que, en el caso de que el producto de reacción h) esté presente en una mezcla con el producto de reacción P que es UA2, al menos uno de los otros productos de reacción a), b), c), d), e), f) o g) esté también presente en la mezcla, y
- en el que el producto H o el producto de reacción P de U y A2, o ambos, están opcionalmente eterificados por la reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico,
- en el que el glixal está presente en al menos un aldehído multifuncional A2,
- en el que los aldehídos multifuncionales A2 tienen la fórmula OHC-R''-CHO, en la que R'' puede ser un enlace directo o un radical divalente que puede ser preferiblemente un radical divalente alifático lineal, ramificado o cíclico y puede tener de uno a cuarenta átomos de carbono, o un radical divalente alifático que puede ser lineal, ramificado o cíclico y puede tener de uno a treinta y nueve átomos de carbono, cuyo radical lleva al menos un grupo aldehído -CHO adicional, y
- en el que las alquilenureas cíclicas U tienen al menos un grupo amídico >NH no sustituido y son compuestos cicloalifáticos o bicicloalifáticos que tienen un elemento de la estructura -NH-CO-NH- en una estructura de anillo alifático, siendo preferiblemente el número total de átomos en el anillo de 5 a 7.
- 2.- El producto H según la reivindicación 1, en el que al menos un formador de aminoplastos M se elige entre el grupo que consiste en aminas, aminas de ácido, uretanos R-O-CO-NH₂ y tiouretanos R-O-CS-NH₂, R-S-CO-NH₂ o R-S-CS-NH₂ en los que R puede ser en cada caso un radical alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, lineal o ramificado, que tiene hasta veinte átomos de carbono, amidinas cíclicas elegidas entre el grupo que consiste en melamina y sus homólogos, guanaminas, y también entre los compuestos cíclicos de urea que no son las alquilenureas cíclicas U.
- 3.- El producto H según la reivindicación 2, en el que las amidas de ácido se eligen entre el grupo que consiste en:
- amidas lineales, ramificadas o cíclicas de ácidos carboxílicos mono- o multifuncionales, incluyendo también las amidas de ácidos carboxílicos aromáticos,
 - lactamas que tienen de cuatro a quince átomos de carbono, preferiblemente elegidas entre el grupo que consiste en γ -butirolactama, δ -valerolactama, ϵ -caprolactama y ω -laurinactama,
 - sulfonamidas, sulfurilamidas,

- cianamida y sus derivados, y dicianodiamida y sus derivados,

- urea, tiourea, guanidina biuret, 2-imino-4-tiobiuret y derivados y homólogos de estos.

5 4.- El producto H según la reivindicación 2, en el que las amidinas se eligen entre el grupo que consiste en melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, formoguanamina, N-alquilmelamina, N,N'-dialquilmelamina, N,N',N''-trialquilmelamina, trialcoximelamina, así como las alcoxycarbamoiltriazinas en las que al menos uno de los átomos de hidrógeno amínicos de la melamina es remplazado por un grupo alcoxycarbamoilo, donde cada uno de los grupos alquilo y alcoxi mencionados pueden tener, independientemente de otros en la misma molécula, de uno a diez átomos de carbono en el grupo alcoxi.

10 5.- El producto H según la reivindicación 1, en el que los aldehídos multifuncionales A2 se eligen entre el grupo que consiste en glicoxal, malonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído, 2-metioximetil-2,4-dimetilpentan-1,5-dial, ciclohexan-1,3-dial, ciclohexan-1,4-dial y dialdehídos derivados de ácidos grasos dímeros.

15 6.- El producto H según la reivindicación 1, en el que los aldehídos monofuncionales A1 son aldehídos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a veinte átomos de carbono, y se eligen preferiblemente entre el grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, 2-metilpropionaldehído, valeraldehído (1-pentanal), capronaldehído (1-hexanal), enantal (1-heptanal), caprilaldehído (1-octanal) y 2-etil-1-hexanal.

20 7.- El producto H según la reivindicación 1, en el que las alquilenureas cíclicas U se eligen entre el grupo que consiste en etilenurea o imidazolidin-2-ona, 1,2-propilenurea o 4-metilimidazolidin-2-ona, 1,3-propilenurea o 2-cetohexahidropirimidina o tetrahidro-(1H)-piridiminona, 1,4-butilenurea o tetrametilenurea, en las que el grupo alquilenurea puede estar sustituido sobre uno o más átomos de carbono por grupos hidroxilo, o por grupos alquilo, o grupos alcoxi, teniendo preferiblemente cada uno de los grupos alquilo o los grupos alcoxi independientemente uno de otro de uno a diez átomos de carbono.

8.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) cargar al menos una alquilenurea cíclica U, opcionalmente mezclada con al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U,
- b) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, con la mezcla de la etapa a) para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción P de U y A2, opcionalmente, en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno del al menos un aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M y el producto de reacción P,
- 30 c) opcionalmente, eliminar el agua durante o después de la etapa b),
- d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- 35 e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua y el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en el que, si se realiza la etapa e), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

40 en el que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno.

45

9.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

- 50 a) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, con al menos una alquilenurea cíclica U para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción UA, donde las cantidades de A2 y U, y A1 si está presente, se eligen de forma que haya un exceso de la cantidad de sustancia de los grupos aldehído sobre la cantidad de sustancia de los grupos NH en la al menos una alquilenurea cíclica U y opcionalmente eliminar el agua,

b) mezclar al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U y continuar la reacción de adición,

c) opcionalmente, eliminar el agua, durante o después de la etapa a) y/o durante o después de la etapa b),

5 en el que las etapas a) y b) se realizan opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el aldehído monofuncional A1, la alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de reacción UA y el producto de reacción P de U y A2,

d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,

10 e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en el que, si se realiza la etapa e), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

15 en el que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno.

20 10.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

25 a) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, con al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la al menos una alquilenurea cíclica U de la etapa b), para realizar una reacción de adición para formar el producto de reacción MA, donde las cantidades del al menos un aldehído multifuncional A2 y M y opcionalmente el al menos un aldehído monofuncional A1, se eligen de forma que haya un exceso de la cantidad de sustancia de los grupos aldehído sobre la cantidad de sustancia de los grupos NH en el al menos un formador de aminoplastos M, y opcionalmente eliminar el agua durante o después de la etapa a),

b) mezclar al menos una alquilenurea cíclica U y continuar la reacción de adición,

30 c) opcionalmente, eliminar el agua, durante o después de la etapa b),

en el que las etapas a) y b) se realizan opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el aldehído monofuncional A1, la alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de reacción MA y el producto de reacción P de U y A2,

35 d) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,

e) opcionalmente además, añadir después de la etapa d) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua y el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en el que, si se realiza la etapa e), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

40 en el que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno.

45 11.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

a) cargar al menos una alquilenurea cíclica U,

50 b) mezclar al menos un aldehído multifuncional A2, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído monofuncional A1, para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción UA,

- c) opcionalmente, eliminar el agua, durante o después de la etapa b), para formar un producto de reacción UA al menos parcialmente deshidratado,
- d) añadir al producto de reacción UA de las etapas b) o c) un producto de adición MA preformado de un formador de aminoplastos M y un aldehído monofuncional A1, o de un producto de adición MA preformado de un formador de aminoplastos M y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, o una mezcla de un formador de aminoplastos M y al menos uno entre un aldehído monofuncional A1 y/o al menos un aldehído multifuncional A2, y hacer reaccionar la mezcla así formada para realizar la formación de un producto H con al menos un intercambio parcial de los componentes de los productos de adición UA, opcionalmente con eliminación de agua,
- e) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- f) opcionalmente además, añadir después de la etapa e) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,
- en el que, si se realiza la etapa f), puede ser realizada una vez o más de una vez,

en el que opcionalmente, cualquiera de las etapas b) a f) se puede realizar en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, el producto de adición MA de un formador de aminoplastos M y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, y los productos de reacción UA, MA y P, y

en el que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno.

12.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

- a) cargar al menos un formador de aminoplastos M,
- b) mezclar al menos un aldehído monofuncional A1, opcionalmente mezclado con al menos un aldehído multifuncional A2, para realizar una reacción de adición para formar un producto de reacción MA, opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el al menos un aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, el al menos un formador de aminoplastos M y el producto de reacción MA,
- c) opcionalmente, eliminar el agua, durante o después de la etapa b), para formar un producto de reacción MA al menos parcialmente deshidratado,
- d) añadir al producto de reacción MA de las etapas b) o c) un producto de adición UA preformado de una alquilenurea cíclica U y un aldehído multifuncional A2, o un producto de adición UA preformado de al menos una alquilenurea cíclica U y una mezcla de un aldehído monofuncional A1 y un aldehído multifuncional A2, o una mezcla de una alquilenurea cíclica U y al menos uno entre un aldehído monofuncional A1 y/o un aldehído multifuncional A2, y hacer reaccionar la mezcla así formada para realizar la formación de un producto de reacción P con al menos un intercambio parcial de los componentes de los productos de adición MA y UA, opcionalmente con eliminación de agua, y opcionalmente además en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el al menos un aldehído multifuncional A2, el al menos un aldehído monofuncional A1, la al menos una alquilenurea cíclica U, el al menos un formador de aminoplastos M, y los productos de reacción UA, MA y P,
- e) opcionalmente, añadir un alcohol R¹-OH y eterificar en condiciones ácidas y, opcionalmente, eliminar al menos uno entre el agua y el alcohol R¹-OH sin reaccionar,
- f) opcionalmente además, añadir después de la etapa e) una cantidad adicional de un alcohol R²-OH y eterificar en condiciones ácidas y eliminar opcionalmente al menos uno entre el agua o el alcohol R²-OH sin reaccionar,

en el que, si se realiza la etapa f), puede ser realizada una vez o más de una vez, y

en el que R¹ se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y R² se elige entre el grupo que consiste en los grupos alquilo lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono y opcionalmente al menos una insaturación olefínica, y opcionalmente además, al menos un grupo hidroxilo adicional, donde no puede haber dos grupos hidroxilo sobre el mismo átomo de carbono y si R¹ es diferente de R², el número de átomos de carbono de R¹ es más pequeño que el número de átomos de carbono de R² al menos en uno.

13.- Un procedimiento para elaborar un producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

10 a) mezclar:

- al menos un aducto UA obtenido por la reacción de al menos una alquilenurea cíclica U, y al menos un aldehído elegido entre el grupo que consiste en los aldehídos multifuncionales A2 y aldehídos monofuncionales A1, cuyo producto de reacción UA se eterifica opcionalmente por reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico, con

- al menos un aducto MA obtenido por la reacción de al menos un formador de aminoplastos M que no es el mismo que la alquilenurea cíclica U, y al menos un aldehído elegido entre el grupo que consiste en los aldehídos multifuncionales A2 y los aldehídos monofuncionales A1, cuyo producto de reacción MA se eterifica opcionalmente por reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico,

b) hacer reaccionar la mezcla de UA y MA preparada en la etapa a), opcionalmente en presencia de un catalizador que se elige preferiblemente entre el grupo que consiste en los catalizadores ácidos y los catalizadores básicos, hasta al menos un intercambio parcial de enlaces químicos formados entre los restos derivados de los aldehídos A1 y/o A2 con las alquilenureas cíclicas U y los formadores de aminoplastos M,

c) opcionalmente, eterificar el producto formado en la etapa b) por reacción de al menos una parte de los grupos hidroxilo formados por la reacción de adición de los grupos N-H y los grupos aldehído, con uno o más alcoholes alifáticos R'-OH que tienen preferiblemente de uno a diez átomos de carbono, y cuyo alcohol R'-OH puede ser lineal, ramificado o cíclico,

en el que cualquiera de las etapas a), b) y c) se realizan opcionalmente en presencia de un disolvente que no reaccione con ninguno entre el aldehído multifuncional A2, el aldehído monofuncional A1, el aducto UA, el aducto MA y el producto formado en la etapa b).

14.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la adición del al menos un aldehído multifuncional A2 se realiza en al menos dos porciones separadas en un momento diferente durante el procedimiento.

15.- Un uso del producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o preparado según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en una composición de revestimiento que comprende mezclar el producto H con una resina reticulable y opcionalmente añadir un catalizador, que es preferiblemente un catalizador ácido, cuya resina reticulable es un material oligomérico o polimérico que tiene al menos un tipo de grupos funcionales elegidos entre el grupo que consisten en los grupos funcionales hidroxilo, los grupos funcionales ácido, los grupos funcionales amida, los grupos funcionales amino, los grupos funcionales imino, los grupos funcionales mercaptano, los grupos funcionales fosfina y los grupos funcionales carbamato, para formar una composición de revestimiento.

16.- El uso según la reivindicación 15, caracterizado por que el material oligomérico o polimérico es un material de base disolvente.

17.- El uso según la reivindicación 15, caracterizado por que el material oligomérico o polimérico es un material de base acuosa.

18.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 que comprende además aplicar la composición de revestimiento formada a un sustrato elegido entre el grupo que consiste en metales, superficies semiconductoras, plásticos incluyendo materiales compuestos, termoplásticos y termoendurecibles, vidrio, cerámica, piedra, hormigón, yeso, madera, madera fabricada, papel, cartón, cuero y textiles.

19.- El uso según la reivindicación 18, en el que se mezcla al menos un aditivo, diluyente, agente de relleno, pigmento y colorante con la composición de revestimiento antes de su aplicación a un sustrato.

20.- Una composición reticulante que comprende el producto H según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o preparada según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.

21.- Una composición de revestimiento que comprende la composición reticulante según la reivindicación 20.