

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 620**

51 Int. Cl.:

C08G 12/32 (2006.01)

C08L 61/00 (2006.01)

C08G 12/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2012** **PCT/EP2012/070833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2012** **E 12775685 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020** **EP 2768875**

54 Título: **Composiciones de resina reticulante aminoplástica, procedimiento para su preparación y método de uso**

30 Prioridad:

21.10.2011 US 201161549926 P

14.02.2012 EP 12155473

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2021

73 Titular/es:

ALLNEX NETHERLANDS B.V. (50.0%)

Synthesebaan 1

4612 RB Bergen op Zoom y

ALLNEX AUSTRIA GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

LIN, LON-TANG WILSON;

WU, KUANG-JONG;

INAGAKI, KATSUMI y

BILLIANI, JOHANN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 845 620 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

Composiciones de resina reticulante aminoplástica, procedimiento para su preparación y método de uso

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de resina reticulante aminoplástica, particularmente aquellas basadas en alcoximetilmelamina, y métodos para fabricar y usar tales resinas reticulantes en composiciones de revestimiento.

Antecedentes de la invención

- 10 Las resinas reticulantes aminoplásticas, en particular las resinas eterificadas opcionalmente derivadas de melamina y formaldehído, se han usado en muchas aplicaciones de revestimiento industrial sobre sustratos tales como madera y metales, para campos tales como la automoción, electrodomésticos y revestimiento de bobinas, como reticulantes para formar películas de revestimiento que comprenden una red polimérica tridimensional reticulada. Los grupos funcionales de resinas reticulantes aminoplásticas pueden reaccionar con grupos funcionales de las resinas aglomerantes, en particular grupos hidroxilo, así como consigo mismos en una reacción de autocondensación. Las resinas reticulantes aminoplásticas son usualmente mezclas de moléculas monoméricas y oligoméricas.

- 15 En el caso de las resinas de melamina-formaldehído, la unidad de melamina comprende un anillo de triazina heterocíclico de seis miembros de átomos de carbono y nitrógeno alternos en el que cada uno de los tres átomos de carbono del anillo tiene un átomo de nitrógeno sustituyente que no es parte del anillo de triazina y se puede unir a dos grupos funcionales, por sustitución de los átomos de hidrógeno unidos a estos átomos de nitrógeno en la melamina. De este modo, cada unidad de melamina monomérica tiene seis grupos funcionales. En la síntesis de resinas amino reticulantes basadas en melamina y formaldehído, la melamina se hace reaccionar con formaldehído para formar una mezcla de diferentes metilolmelaminas, en la que por lo menos una molécula de formaldehído se hace reaccionar por adición al átomo de nitrógeno amínico para formar un llamado grupo n-metilol de fórmula $>N-CH_2-OH$, hasta hexametilolmelamina en la que todos los átomos de nitrógeno amínico llevan dos grupos metilol. También es posible la reacción de más de seis moléculas de formaldehído, con la formación de estructuras tales como $>N-CH_2-(O-CH_2)_n-OH$, siendo n 0 para un grupo N-metilol, o mayor que 0, es decir, 1 o más donde se forman grupos oligoacetal. A continuación, el compuesto de metilol se puede hacer reaccionar con un alcohol alifático, preferentemente metanol, n-butanol o isobutanol, o mezclas de estos, para formar una mezcla de metilolmelaminas eterificadas, por ejemplo, en una estequiometría de 1 mol de melamina combinada con 6 mol de formaldehído y 6 mol del alcohol alifático, R-OH, hexa-alcoximetilmelamina donde cada uno de los átomos de nitrógeno amínico lleva dos grupos alcoximetilo $-N(CH_2-OR)_2$.
- 25 De este modo, la reacción de melamina con formaldehído y alcoholes puede proporcionar varios grupos funcionales unidos a los átomos de nitrógeno sustituyentes, incluidos grupos que representan puentes entre unidades de triazina. Estos grupos funcionales incluyen grupos imino ($>N-H$), oligoacetal ($>N-CH_2-[O-CH_2]_n-O-H$), alcoxiloligoacetal ($>N-CH_2-[O-CH_2]_n-OR$), alcoximetilo ($>N-CH_2-OR$), puente de éter de metileno ($>N-CH_2-O-CH_2-N<$), puente de metileno ($>N-CH_2-N<$) y metilol ($>N-CH_2-OH$). El puente de éter de metileno y el puente de metileno unen unidades de melamina individuales en especies oligoméricas que contienen más de un resto de triazina en una molécula, que generalmente se denominan dímeros, trímeros, etc.
- 30
- 35

- 40 Erikson et al. describen en la patente US 3,322,762 la producción de "sustancialmente hexakis(metoximetil)melamina". Su síntesis implica hacer reaccionar una molécula de melamina que tiene seis grupos metilol por molécula con un exceso de metanol, en este caso, por lo menos 20 moles de metanol por 1 mol de melamina, a un pH entre alrededor de 1 y 3 para producir una hexakis(metoximetil)melamina "completamente metilada". El producto se puede disolver en agua en una cantidad de hasta una fracción en masa de sólidos del 33% en agua a 25°C.

- 45 Graziano et al. describen en la patente US 5,376,504 la recuperación de hexametoximetilmelamina monomérica de subproductos de síntesis mediante destilación discontinua de una resina comercial de melamina-formaldehído altamente metilolada y altamente eterificada, para uso en la preparación de fotoprotectores que tienen una sensibilidad y una vida útil mejoradas.

- 50 Como también los derivados oligoméricos de alcoximetilmelamina son agentes de reticulación útiles, ha habido pocos incentivos para desarrollar procedimientos para la fabricación de productos de alcoximetilmelamina altamente monoméricos. Cameron et al., en la patente US 4,837,278, informan del uso de un "agente reticulante aminoplástico completamente alquilado de bajo contenido de imino". En esta patente se usa una resina aminoplástica comercial, a la que se hace referencia como Resimene® RF 4518 que, según un análisis publicado en el documento US 2002/0 000 536 A1, es una mezcla de alcoximetilmelamina que comprende grupos metoximetilo y 2-etilhexoximetilo, que comprende típicamente alrededor de 5 grupos alcoximetilo unidos a una molécula de melamina, con una fracción en masa de grupos imino, $>NH$, de alrededor de 0.28%, y una fracción en masa de monómeros de alrededor de 30%.

- 55 El documento EP 1607391 se refiere a un procedimiento continuo para la producción de hexametilolmelamina (HMM) y sus usos para la producción de resinas de melamina altamente eterificadas (hexametoximetilmelamina monomérica-HMMM).

El documento EP 0407086 describe fotoprotectores que contienen melamina y el procedimiento de preparación de los mismos. Estos fotoprotectores que contienen melamina son útiles para aplicaciones tales como la litografía.

El documento US 4145513 se refiere a un procedimiento para la fabricación de copolímeros orgánicos solubles que contienen grupos hidroxilo. En particular, el procedimiento descrito puede incluir opcionalmente lo que puede ser monometilolpentametoximetilmelamina, dimetilol-tetrametoximetilmelamina o trimetiloltrimetoximetilmelamina.

Un objetivo de esta invención es proporcionar composiciones mejoradas de alcoximetilmelamina para su uso como reticulantes a baja temperatura en la producción de películas de revestimiento flexibles y resistentes. Otro objetivo es proporcionar composiciones mejoradas de alcoximetilmelamina de curado a baja temperatura que proporcionen revestimientos con una resistencia mejorada a los disolventes. Otro objetivo más es mejorar la estabilidad en almacenamiento en frío de resinas reticulantes de melamina-formaldehído líquidas altamente metiladas, ya que tienden a solidificarse o formar depósitos sólidos en el almacenamiento prolongado a bajas temperaturas. Otro objetivo más es proporcionar una base para adaptar la eficiencia de reticulación según la aplicación pretendida.

Estos y otros objetivos de la invención, como será evidente a partir de la siguiente descripción detallada y ejemplos, se logran proporcionando mezclas de compuestos de alcoximetilmelamina monoméricos y oligoméricos con alta sustitución de alquilo y bajo contenido de imino.

Sumario de la invención

Esta invención proporciona composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden productos **A** de reacción preparados por reacción de melamina, formaldehído y alcoholes cuyos productos **A** de reacción son derivados de alcoximetilmelamina que comprenden una fracción en masa de 35% hasta 55% de alcoximetilmelamina monomérica, con una relación de la cantidad de sustancia de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia de melamina de por lo menos 5.5 mol/mol, y no más de 5.75 mol/mol, y una relación de la cantidad de sustancia de los grupos éter RO- a la cantidad de sustancia de melamina de por lo menos 5.0 mol/mol. Preferentemente, la relación de la cantidad de sustancia $n(>NH)$ de grupos imino $>NH$ a la cantidad de sustancia de triazina $n(C_3N_3)$ en la resina reticulante no es superior al 0.21% (0.21 cmol/mol). R es un grupo alquilo que puede ser lineal o ramificado y tiene hasta ocho átomos de carbono.

La presente invención proporciona una composición de resina reticulante aminoplástica que comprende un producto **A** de reacción por lo menos parcialmente alquilado de melamina, formaldehído y alcoholes R-OH con los siguientes parámetros:

- la relación de la cantidad de sustancia $n(CH_2O)$ de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia $n(Mel)$ de melamina está en el intervalo de 5.55 mol/mol a 6.2 mol/mol, y
- la relación de la cantidad de sustancia $n(RO)$ de grupos éter alquílico la resina reticulante a la cantidad de sustancia $n(Mel)$ de melamina está en el intervalo de 5.0 mol/mol a 5.6 mol/mol, y
- la fracción en masa de monómero en la resina reticulante, calculada como la relación de la masa de monómero $m(A1)$ a la masa $m(A)$ del producto **A** de reacción está entre el 35% y el 55%,

en las que R es un grupo alquilo que puede ser lineal o ramificado, y tiene hasta ocho átomos de carbono y en las que el monómero A1 tiene solo un resto derivado de melamina en su molécula, y por lo menos de sus grupos nitrógeno amínico, que no forman la estructura cíclica de la molécula de melamina, tiene por lo menos un sustituyente que es un grupo metilol ($-CH_2-OH$) o grupo metiloloximetilo ($-CH_2-(O-CH_2)_n-OH$), en la que n es un número natural de por lo menos 1, o un grupo alquilo oximetilo ($-CH_2-O-R$) o un grupo alcoximetiloximetilo ($-CH_2-(O-CH_2)_m-OR$) en la que m es un número natural de por lo menos 1.

Una alcoximetilmelamina monomérica, también denominada en el presente documento "monómero", tiene exactamente un resto derivado de melamina en su molécula, en otras palabras, en estas moléculas no hay grupos puente presentes como se definió anteriormente.

Esta invención proporciona además composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden mezclas del producto **A** de reacción mencionado anteriormente y otros reticulantes **B** adicionales basados en resinas de melamina-formaldehído por lo menos parcialmente alquiladas que tienen una fracción en masa de más del 55% hasta el 95% de alcoximetilmelamina monomérica, con una relación de la cantidad de sustancia de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia de melamina, de más de 5.75 mol/mol, y no más de 6.5 mol/mol, y una relación de la cantidad de sustancia de los grupos éter RO- a la cantidad de sustancia de melamina de 4.5 mol/mol a 5.9 mol/mol, y una fracción en masa residual de formaldehído libre en el reticulante **B**, $m(CH_2O_{libre}) / m(B)$, en la que $m(CH_2O_{libre})$ es la masa de formaldehído libre, y $m(B)$ es la masa del reticulante **B**, de no más del 0.25%, o 0.25 cg/g. En estas mezclas, la relación de la masa $m(A)$ del producto **A** de reacción a la suma de las masas de **A** y **B**, $m(A) + m(B)$, es del 99% al 30%, preferentemente, del 98% al 40%, y de manera particularmente preferida, del 97% al 50%.

Esta invención también proporciona un procedimiento para la preparación de los productos **A** de reacción que comprende en la primera etapa, síntesis de una melamina metilolada alquilada por reacción de melamina,

formaldehído y un alcohol alifático, preferentemente metanol, en una relación molar de $n(\text{Mel}) : n(\text{CH}_2\text{O}) : n(\text{R-OH})$ de 1 mol : por lo menos 6.5 mol : (de 4 a 12) mol, en la que "Mel" representa melamina, " CH_2O " representa formaldehído y "R-OH" representa un alcohol alifático lineal o ramificado R-OH con un resto alquilo R que tiene desde un átomo de carbono, o tres átomos de carbono para un alcohol alifático de cadena ramificada, hasta ocho átomos de carbono. En la segunda etapa, esta melamina metilolada alquilada se trata con más alcohol R-OH en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de 35°C a 90°C. En este tratamiento, la oligomerización se produce en un grado que depende del tipo de alcohol, la temperatura y la cantidad de catalizador ácido. La reacción se detiene cuando se ha alcanzado el grado de oligomerización deseado, mediante enfriamiento y preferentemente, adición de una sustancia básica. También es posible usar diferentes alcoholes en la primera y segunda etapas.

Además, también es posible realizar la segunda etapa más de una vez, es decir, dos o tres veces seguidas, para aumentar el contenido de oligómeros mientras se conserva una viscosidad en un intervalo razonable. Cuando se hace referencia, en esta memoria descriptiva, al producto **A** de reacción, se entiende el producto de esta reacción, que todavía puede comprender cantidades residuales de los eductos (materiales de partida, tales como melamina no convertida, formaldehído no convertido y alcohol R-OH no convertido) como es habitual en química.

Para preparar resinas **B** reticulantes de melamina-formaldehído alquilada, no se requiere tal segunda etapa. Las resinas **B** reticulantes de melamina-formaldehído alquilada también se proporcionan comercialmente.

La invención se refiere además a composiciones de revestimiento, que pueden ser composiciones de revestimiento a base de disolvente o de agua, que comprenden un polímero hidroxifuncional que es preferentemente un copolímero acrílico o una resina alquídica, o un híbrido acrílico-alquídico, en forma de una disolución en un disolvente no acuoso, o como una dispersión en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua, y las composiciones de resina reticulante aminoplástica basada en melamina-formaldehído como se describe anteriormente, que comprenden el producto **A** de reacción, cuyas composiciones de revestimiento se pueden curar a temperaturas de 20°C a 100°C, preferentemente de 25°C a 80°C.

La invención se refiere además a composiciones de revestimiento, que pueden ser composiciones de revestimiento a base de disolvente o de agua, que comprenden un polímero con funcionalidad hidroxí que es preferentemente un copolímero acrílico o una resina alquídica, o un híbrido acrílico-alquídico, en la forma de una disolución en un disolvente no acuoso, o como una dispersión en agua o una mezcla de agua y un disolvente miscible en agua, y composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden mezclas del producto **A** de reacción mencionadas anteriormente y reticulantes **B** adicionales basados en resinas de melamina-formaldehído por lo menos parcialmente alquiladas que tienen una fracción en masa de más del 55% hasta el 95% de alcoximetilmelamina monomérica, con una relación de la cantidad de sustancia de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia de melamina, de más de 5.75 mol/mol, y no más de 6.5 mol/mol, y una relación de la cantidad de sustancia de los grupos éter RO- a la cantidad de sustancia de melamina de 4.5 mol/mol a 5.9 mol/mol, y una fracción en masa residual de formaldehído libre en el reticulante **B**, $m(\text{CH}_2\text{O}_{\text{libre}}) / m(\text{B})$, en la que $m(\text{CH}_2\text{O}_{\text{libre}})$ es la masa de formaldehído libre, y $m(\text{B})$ es la masa del reticulante **B**, de no más del 0.25%, o 0.25 cg / g. En estas mezclas, la relación de la masa $m(\text{A})$ del producto **A** de reacción a la suma de las masas de **A** y **B**, $m(\text{A}) + m(\text{B})$, es del 99% al 30%, preferentemente, del 98% al 40%, y de manera particularmente preferida, del 97% al 50%.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los productos **A** de reacción se caracterizan por los siguientes parámetros:

- la relación de la cantidad de sustancia $n(\text{CH}_2\text{O})$ de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina está en el intervalo de 5.55 mol/mol a 6.2 mol/mol, y preferentemente de 5.60 mol/mol a 6.1 mol/mol, y
- la relación de la cantidad de sustancia $n(\text{RO})$ de grupos éter alquílico en la resina reticulante a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina está en el intervalo de 5.0 mol/mol a 5.6 mol/mol, y preferentemente, de 5.05 mol/mol a 5.5 mol/mol, y
- la fracción en masa de monómero en la resina reticulante, calculada como la relación de la masa de monómero $m(\text{A1})$ a la masa $m(\text{A})$ de los productos **A** de reacción (excluyendo, por supuesto, disolventes, aditivos, catalizadores, etc., que posteriormente se pueden añadir para preparar formulaciones de composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden los productos **A** de reacción), está entre 35% y 55%, preferentemente entre 37% y 53%, y de manera particularmente preferida entre 40% y 50% en los que R es un grupo alquilo que puede ser lineal o ramificado, y tiene hasta ocho átomos de carbono y en los que el monómero A1 tiene solo un resto derivado de la melamina en su molécula, y por lo menos de sus grupos de nitrógeno amínico, que no forman la estructura cíclica de la molécula de melamina, tiene por lo menos un sustituyente que es un grupo metilol ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) o grupo metiloloximetilo ($-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$), en la que n es un número natural de por lo menos 1, o un grupo alquilo oximetilo ($-\text{CH}_2\text{-O-R}$) o un grupo alcoximetiloximetilo ($-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{)}_m\text{-OR}$) en la que m es un número natural de por lo menos 1.

"Monómero" quiere decir en el contexto de esta invención, un producto de reacción preparado a partir de melamina, formaldehído y un alcohol R-OH que comprende solo un resto derivado de melamina en su molécula. El monómero

A1 que está presente en la mezcla de productos **A** de reacción por lo tanto, tiene solo un resto derivado de melamina en su molécula, y por lo menos una parte de sus grupos de nitrógeno amínico (los que no forman la estructura cíclica de la molécula de melamina) tiene por lo menos un sustituyente que es un grupo metilol ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) o grupo metiloloximetilo ($-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$), en la que n es un número natural de por lo menos 1, o un grupo alquioximetilo ($-\text{CH}_2\text{-O-R}$) o un grupo alcoximetiloximetilo ($-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{)}_m\text{-OR}$) en la que m es un número natural de por lo menos 1.

La relación de la cantidad de sustancia $n(>\text{NH})$ de grupos imino $>\text{NH}$ en los productos **A** de reacción a la cantidad de sustancia $n(\text{C}_3\text{N}_3)$ de triazina en los productos **A** de reacción es preferentemente no más del 0.21% y preferentemente hasta 0.20 cmol/mol. Triazina es la abreviatura usada aquí para una molécula de melamina en la que se han retirado los tres grupos amino. Son particularmente preferidos los productos **A** de reacción que tienen una relación de $n(>\text{NH})$ a $n(\text{C}_3\text{N}_3)$ en la composición de resina reticulante de no más de 0.16 cmol/mol.

En una realización preferida, la fracción en masa de formaldehído libre en los productos **A** de reacción, calculada como la relación de la masa m_{FA} de formaldehído libre a la masa de productos **A** de reacción $m(\text{A})$ de los productos **A** de reacción (excluyendo, por supuesto, disolventes, aditivos, catalizadores, etc., que posteriormente se pueden añadir para preparar formulaciones de composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden los productos **A** de reacción) es menor o igual al 0.2% y más preferentemente no más del 0.1%.

En otra realización preferida, la diferencia entre la relación $n(\text{CH}_2\text{O}) / n(\text{Mel})$ de la cantidad de sustancia $n(\text{CH}_2\text{O})$ de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina, y la relación $n(\text{RO}) / n(\text{Mel})$ de la cantidad de sustancia $n(\text{RO})$ de grupos éter alquílico en los productos **A** de reacción a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina es por lo menos 0.5 mol/mol, y más preferentemente, no más de 0.8 mol/mol.

En otra realización preferida, la fracción en masa en los productos **A** de reacción de grupos metilol libres, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, calculada como la relación de la masa $m(\text{CH}_2\text{-OH})$ a la masa $m(\text{A})$ de los productos **A** de reacción (excluyendo, por supuesto, disolventes, aditivos, catalizadores, etc., que posteriormente se pueden añadir para preparar formulaciones de composiciones de resina reticulante aminoplástica que comprenden los productos **A** de reacción) no es más del 1.5% y, preferentemente, no más del 1.3%.

Formaldehído combinado, en el contexto de esta invención, quiere decir cualquier grupo metileno derivado del formaldehído unido directa o indirectamente a una molécula formadora aminoplástica, en este caso, melamina, como un oligoacetal ($>n\text{-CH}_2\text{-[O-CH}_2\text{]}_n\text{-O-H}$), alcoxioligoacetal ($>n\text{-CH}_2\text{-[O-CH}_2\text{]}_n\text{-OR}$) ($n+1$ moléculas de formaldehído), alcoximetilo ($>n\text{-CH}_2\text{-OR}$) ($n+1$ moléculas de formaldehído), puente de éter de metileno ($>n\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-N<}$) (1 molécula de formaldehído), puente de metileno ($>n\text{-CH}_2\text{-N<}$) (2 moléculas de formaldehído), (1 molécula de formaldehído) y grupo n -metilol $>n\text{-CH}_2\text{OH}$ (1 molécula de formaldehído).

El contenido de formaldehído combinado se calcula a partir del contenido medido de formaldehído total y libre, y de la determinación analítica del contenido de nitrógeno, y se expresa en el caso de las resinas de melamina-formaldehído como la relación de la cantidad de sustancia de grupos metileno unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno, $n(\text{CH}_2)$, a la cantidad de sustancia de los restos derivados de melamina $n(\text{Mel})$, en la que Mel representa un resto hexavalente obtenido al retirar todos los átomos de hidrógeno amínico de una molécula de melamina.

También se pueden preparar productos de reacción similares a **A** a partir de alquil- y aril-guanaminas tales como acetoguanamina, caprinoguanamina y benzoguanamina para el propósito de esta invención, con una reducción proporcional apropiada de los parámetros al número de grupos amino en el formador aminoplástico que es solo dos para las guanaminas mencionadas, en contraste con la melamina en la que el número de grupos amino es tres. Sin embargo, se prefieren como resinas reticulantes los productos de reacción basados en melamina.

Los reticulantes **B** adicionales basados en resinas de melamina-formaldehído tienen una fracción en masa de 55% hasta 95%, preferentemente de 56% hasta 90%, y lo más preferido, de 57% hasta 85%, de alcoximetilmelamina monomérica, con una relación de la cantidad de sustancia de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia de melamina, de más de 5.75 mol/mol, y no más de 6.5 mol/mol, preferentemente, de 5.77 mol/mol hasta 6.3 mol/mol, y particularmente preferido, de 5.78 mol/mol hasta 6.1 mol/mol, y una relación de la cantidad de sustancia de los grupos éter R'O- a la cantidad de sustancia de melamina, de 4.5 mol/mol a 5.9 mol/mol, preferentemente, de 4.6 mol/mol hasta 5.7 mol/mol, y particularmente preferido, de 4.7 mol/mol hasta 5.5 mol/mol, y una fracción en masa residual de formaldehído libre de no más de 0.25%.

Los resto R alquilo (en **A**) y R' (en **B**) pueden ser iguales o diferentes, y tener individualmente de uno a ocho átomos de carbono, y pueden ser lineales o ramificados. Los alcoholes o alcanoles ROH y R'OH preferidos son metanol, etanol, n - e iso-propanol, n - e iso-butanol, n -hexanol y 2-etilhexanol, por consiguiente los residuos de alquilo preferidos R y R' son individualmente metilo, etilo, n - e iso-propilo, n - e iso-butilo, n -hexilo y 2-etilhexilo.

Los productos **A** de reacción se pueden usar solos como reticulantes, o se pueden usar en mezcla con resinas reticulantes **B** como se describe anteriormente. Estas mezclas se pueden preparar simplemente mezclando el reticulante **B** que usualmente tiene una viscosidad más baja que los productos **A** de reacción, con estos productos **A** de reacción bajo cizalladura. Se prefiere añadir reticulante **B** en pequeñas porciones con agitación y esperando hasta que la mezcla parezca homogénea antes de añadir más porciones de **B**. Se prefiere además que este

procedimiento de mezcla se lleve a cabo a temperatura ambiente (de 20°C a 25°C) o temperatura ligeramente elevada, es decir, hasta 50°C. Se ha encontrado que tales mezclas conservan su capacidad de curar a bajas temperaturas, es decir, desde la temperatura ambiente (20°C) hasta alrededor de 100°C, siempre que la fracción en masa de los productos **A** de reacción en la mezcla con otras resinas reticulantes basadas en alcoximetilmelaminas no descienda por debajo del 30%, basado en la masa de la mezcla de los materiales **A** y **B**, excluyendo como anteriormente, disolventes, catalizadores y otros componentes añadidos.

Se ha encontrado en las investigaciones que han conducido a la presente invención que las composiciones de resina reticulante según la invención no solidifican ni forman depósitos sólidos tras un almacenamiento prolongado a baja temperatura, habiéndose realizado ensayos durante dos semanas a una temperatura de 6°C. En comparación, las resinas de melamina-formaldehído altamente metiloladas alquileterificadas que tienen una fracción en masa de monómero superior al 60% son propensas a formar depósitos sólidos tras el almacenamiento en frío en las condiciones mencionadas anteriormente. Tales resinas de melamina-formaldehído altamente metiloladas alquileterificadas que tienen una fracción en masa de monómero por debajo del 35%, tal como 30% o menos, exhiben una alta viscosidad en forma no diluida que perjudica su empleo como resinas reticulantes. La adición de disolventes o diluyentes para reducir la viscosidad aumentaría, por supuesto, el VOC (contenido de "compuestos orgánicos volátiles") de las resinas de reticulación diluidas, lo que es indeseable.

Las composiciones de resina reticulante según la invención se pueden usar en la preparación de composiciones de revestimiento de polímeros hidroxifuncionales tales como resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas, híbridos acrílico-alquídicos o híbridos acrílico-poliéster, polímeros poliéster, polímeros poliolefinicos, o polímeros de poliuretano que se pueden seleccionar del grupo que consiste en poliéster-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, policarbonato-poliuretanos y poliolefina-poliuretanos, en forma de sus disoluciones en disolventes orgánicos, así como también en forma de dispersiones acuosas. Se prefiere usar resinas acrílicas hidroxifuncionales basadas en un monómero olefinicamente insaturado hidroxifuncional seleccionado del grupo que consiste en acrilato de hidroxialquilo y metacrilato de hidroxialquilo y, opcionalmente, un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, y también opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados. Son particularmente preferidas las resinas hidroxifuncionales que tienen grupos hidroxilo primarios, en las que se prefiere especialmente que una fracción de por lo menos el 50% de todos los grupos hidroxilo presentes en el polímero sean primarios. La temperatura de transición vítrea de estos polímeros hidroxifuncionales, medida del modo usual mediante calorimetría diferencial de barrido en el segundo ciclo de calentamiento, es preferentemente no superior a 45°C. Estos polímeros hidroxifuncionales se pueden usar en forma de una disolución en un disolvente orgánico o una mezcla de dos o más de tales disolventes.

Se ha encontrado en los experimentos que son el soporte de esta invención que una combinación de composiciones de resina reticulante de la presente invención con los polímeros aglomerantes hidroxifuncionales mencionados anteriormente proporciona una respuesta de curado satisfactoria ya a temperaturas que varían de ambiente (20°C) a 100°C, particularmente a temperaturas de 25°C a 80°C, o de 30°C a 70°C. El método de uso de las composiciones reticulantes aminoplásticas de derivados de alcoximetilmelamina de la presente invención comprende por lo tanto

- proporcionar un polímero hidroxifuncional en forma de disolución o de dispersión acuosa,
- añadir a la misma una resina reticulante aminoplástica según la reivindicación 1, con mezcla, y
- revestir un sustrato con esta composición de revestimiento para preparar una película de revestimiento sobre el sustrato, y
- curar la película de revestimiento aplicando calor,

en el que la temperatura de curado está entre 20°C y 100°C. Si bien, por supuesto, es posible usar temperaturas de curado más altas, aumentando así la velocidad de reticulación, es particularmente ventajoso restringir la temperatura de curado a un valor máximo de 100°C, ya que esto permite usar la composición reticulante según la presente invención para su uso con sustratos sensibles a la temperatura, en particular madera, madera fabricada o industrial, papel, cartón, tejidos y cuero, así como plásticos, en particular materiales termoplásticos que no tienen una temperatura elevada de distorsión por calor.

La preparación de composiciones de revestimiento comprende usualmente las etapas de cargar un polímero hidroxifuncional en forma de una disolución o de una dispersión acuosa y mezclar con él los productos **A** de reacción, en lo sucesivo también denominados "reticulante **A**", o una mezcla del reticulante **A** y el reticulante **B**, o al principio, el reticulante **A** y a continuación el reticulante **B**, o al principio el reticulante **B** y a continuación el reticulante **A**, y opcionalmente, antes, durante o después de la adición de los reticulantes, mezclando otros aditivos o pigmentos o ambos.

Un intervalo preferido para la relación entre la cantidad de sustancia de grupos alcoximetilo en la composición de resina reticulante y la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo en la resina aglomerante hidroxifuncional es de 1.2 mol/mol a 2.5 mol/mol.

Además, se ha encontrado en los experimentos que son el soporte de esta invención que una combinación de composiciones de resina reticulante de la presente invención con resinas acrílicas hidroxifuncionales exhibe una respuesta de curado particularmente rápida, como se muestra por el desarrollo de dureza con el tiempo, si hay una cantidad suficiente de grupos hidroxilo primarios en la resina acrílica, cuyos grupos hidroxilo primarios provienen de (met)acrilatos de hidroxialquilo copolimerizados, término que incluye metacrilatos de hidroxialquilo y acrilatos de hidroxialquilo individualmente, particularmente (met)acrilatos de hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo y 6-hidroxihexilo, y también (met)acrilatos de óxido de etileno oligomérico y polimérico. Estos copolímeros acrílicos hidroxifuncionales también pueden comprender restos derivados de otros monómeros olefinicamente insaturados tales como ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, y otros monómeros olefinicamente insaturados como ésteres de alquilo lineales, ramificados o cíclicos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, vinilaromáticos tales como estireno y ésteres vinílicos de ácidos alcanóicos que pueden ser lineales o ramificados. El índice de hidroxilo procedente de grupos hidroxilo primarios es preferentemente de 30 mg/g a 200 mg/g, y de manera particularmente preferida, de 50 mg/g a 150 mg/g. Los copolímeros acrílicos hidroxifuncionales que tienen una temperatura de transición vítrea de no más de 45°C, y particularmente, los que tienen una temperatura de transición vítrea de no más de 40°C, se prefieren en el contexto de esta invención.

Los reticulantes aminoplásticos altamente eterificados no se pueden usar usualmente en combinación con resinas hidroxifuncionales a base de agua para preparar una composición de revestimiento, ya que el ácido fuerte usado como catalizador para el reticulante interfiere con las resinas aglomerantes hidroxifuncionales autoemulsionadas que están estabilizadas con ácido y se hacen dispersables en agua por neutralización del mismo con aminas.

Un procedimiento preferido de preparación de composiciones de revestimiento usando las composiciones de resina reticulante de la presente invención junto con polímeros hidroxifuncionales comprende las etapas de cargar un polímero hidroxifuncional en forma de una disolución o de una dispersión acuosa y mezclar con él los productos **A** de reacción, o una mezcla de los productos **A** de reacción y el reticulante **B**, o al principio, los productos **A** de reacción y a continuación el reticulante **B**, o al principio el reticulante **B** y a continuación los productos **A** de reacción, y opcionalmente, antes, durante o después de la adición de los reticulantes, mezclando otros aditivos o pigmentos o ambos.

Además, se ha encontrado en el curso de los experimentos que conducen a la presente invención que una emulsión de copolímero acrílico que tiene una alta cantidad de monómero hidrófilo, tal como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo, y una cantidad usual de ácido carboxílico olefinicamente insaturado para hacer el copolímero dispersable en agua, es estable como dispersión acuosa sin neutralización.

Estas emulsiones o dispersiones acuosas de copolímero de acrilato hidroxifuncional se pueden curar con las resinas reticulantes aminoplásticas según esta invención a temperaturas tan bajas como 70°C. Por tanto, las composiciones de revestimiento basadas en la combinación de resinas aglomerantes y resinas reticulantes como se detalla anteriormente se pueden usar para revestir sustratos sensibles al calor tales como materiales termoplásticos, papel, cartón, madera, madera fabricada, madera industrial, tejidos y cuero. También es ventajoso usar tales composiciones de revestimiento sobre sustratos minerales e incluso metales, particularmente sobre objetos grandes que no se pueden calentar fácilmente en un horno para acelerar la velocidad de curado.

También se pueden formular composiciones de revestimiento útiles a partir de disoluciones o dispersiones de resinas alquídicas, y particularmente preferido, a partir de resinas alquídicas modificadas con acrílico, también denominadas resinas híbridas acrílico-alquídicas que se pueden usar para sustratos sensibles a la temperatura tales como madera, madera industrial o fabricada, materiales termoplásticos, papel y cartón.

La invención se explica adicionalmente en los ejemplos a continuación que no pretenden ser limitantes.

Las siguientes propiedades quimicofísicas se usan en los ejemplos y en el texto de la memoria descriptiva:

El número de hidroxilo w_{OH} se define según la DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación de la masa de hidróxido de potasio m_{KOH} que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra bajo examen, y la masa m_B de esa muestra (masa de sólidos en la muestra para disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g".

El índice de acidez w_{Ac} se define, según la DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación de esa masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra bajo examen, y la masa m_B de esta muestra, o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una disolución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g".

La masa molar M_B de un compuesto químico B es la relación de la masa m_B del compuesto químico B examinado, y la cantidad de sustancia n_B del compuesto químico B examinado; su unidad base SI es "kg/mol". En un polímero que normalmente es una mezcla de moléculas que tienen la misma composición química, pero que difieren en su grado de polimerización, la masa molar promedio en número se define como

$$M_n = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^k v_j \times M_j, \text{ en la que } v_j$$

es el número de moléculas de polímero que tienen la masa molar M_i , para todas las k moléculas que tienen diferentes masas molares, y N es el número total de todas las moléculas de polímero en la muestra; la masa molar promedio en masa, también denominada "masa molar promedio en peso", se define como

$$M_w = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^k m_j \times M_j$$

- 5 en la que m_j es la masa de moléculas de polímero que tienen la masa molar M_j , para todas las k moléculas que tienen diferentes masas molares, y m es la masa total (= suma de las masas) de todas las moléculas de polímero en la muestra. Estos promedios de masa molar se pueden determinar convenientemente mediante cromatografía de exclusión por tamaño (o permeación en gel), con calibración frente a patrones de poliestireno. Las medidas de masa molar se llevaron a cabo usando muestras de resina reticulante (0.5 g) disueltas en tetrahidrofurano (20 ml), la velocidad de elución fue de 1 ml/min.

La fracción en masa de sólidos w_s en una disolución o dispersión se define como la relación entre la masa de sólidos m_s en una muestra B, y la masa m_B de la muestra, que en este caso es la suma de la masa de sólidos m_s y la masa m_V del disolvente o dispersante V.

La viscosidad dinámica se mide según la DIN EN ISO 3219 a 23°C y una velocidad de cizalladura de 100 s⁻¹.

- 15 Las temperaturas de transición vítrea se miden convenientemente mediante calorimetría diferencial de barrido y registrando la temperatura en el punto o puntos de inflexión durante el segundo ciclo de calentamiento.

La fracción en masa de sólidos w_s para resinas reticulantes basadas en melamina ("sólidos en láminas") se determina midiendo la pérdida de masa Δm de una muestra B que tiene una masa m_B de aproximadamente 1 g que se extiende doblando la lámina sobre sí misma, comprimiendo por ello la muestra para proporcionar una película delgada que tiene un diámetro de 4 cm a 7 cm. La lámina se abre a continuación y se coloca en un horno de aire circulante a 45°C durante cuarenta y cinco minutos, al final de los cuales se retira y se vuelve a pesar para determinar la pérdida de masa, como $w_s = (m_B - \Delta m) / m_B$.

- La fracción de cantidad de sustancia x_i (también denominada "fracción molar") de un compuesto químico i en una mezcla que comprende m compuestos químicos individuales j , o de un resto i en un compuesto químico que comprende m restos j diferentes, donde j es el número natural de 1 a m , se define como

$$x_i = n_i / \sum_{j=1}^m n_j,$$

- en la que n_j es la cantidad de sustancia del compuesto químico o resto j , que tiene la unidad base del SI "mol". De manera similar, en una resina de melamina-formaldehído, las cantidades características son la relación de la cantidad de sustancia $n(\text{CH}_2)$ de formaldehído combinado, presente como grupos $-\text{CH}_2-$, como grupos funcionales N-metilol $>n-\text{CH}_2-\text{OH}$ o en grupos acetal $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ o grupos alcoximetiléter $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-$, o en grupos metileno $>n-\text{CH}_2-\text{N}<$, a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de restos derivados de melamina, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}<)_3$, o la relación de la cantidad de sustancia de grupos éter alquílico o alcoxi, $n(\text{RO})$, a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de restos derivados de melamina, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}<)_3$. Estos pueden ser determinados por espectroscopía de ¹³C-RMN y por titulación (formaldehído libre), respectivamente.

- 35 La concentración es la fracción en masa w_s de soluto S en una disolución L, medida como masa m_s de soluto dividida entre la masa m_L de disolución, usualmente expresada en "%" {1% = 1 kg / (100 kg) = 1 cg/g}.

El contenido de grupos imino medido en "%" o "cmol/mol" por espectroscopía IR, es la relación entre la cantidad de sustancia $n(\text{NH})$ de grupos imino ($>\text{N}-\text{H}$), y la cantidad de sustancia $n(\text{C}_3\text{N}_3)$ de triazina en la resina reticulante.

Ejemplos

- 40 **Ejemplo 1. Síntesis de una resina reticulante (producto A de reacción)**

1.1 Preparación de HMMM

- Se preparó una mezcla a partir de 126 g de melamina, 545 g de una mezcla que contenía fracciones en masa de 55% de formaldehído, 35% de metanol y 10% de agua, y 5 g de una disolución acuosa de hidróxido de sodio que tiene una fracción en masa de hidróxido de sodio de 10%, se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se calentó con agitación a 83°C, después de lo cual comenzó un suave reflujo. La disolución se volvió transparente y homogénea. Después de calentar a 87°C, la mezcla se volvió turbia después de quince minutos. Se añadieron 500 g de metanol y se continuó calentando a reflujo durante diez minutos más. Después de enfriar a temperatura ambiente (23°C), el precipitado se recogió por filtración, produciendo 235 g de un

material sólido que era, según el análisis, hexametilmelamina ("HMM"). La HMM sólida se transfirió a otro recipiente de reacción, se añadieron 950 g de metanol y 50 g de ácido nítrico. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante quince minutos y finalmente se neutralizó añadiendo 150 g de hidrogenocarbonato de sodio en polvo y 20 g de carbonato de sodio. El metanol se retiró mediante destilación a presión reducida. Se añadió xileno y la suspensión resultante se filtró, el residuo sólido se aisló, se lavó con más xileno y se secó. Se obtuvieron 202 g de hexametoximetilmelamina ("HMMM").

1.2 Oligomerización de HMMM

Se mezclaron hexametoximetilmelamina (100 g) y metanol (6.2 g). A esta mezcla, se añadió ácido nítrico concentrado en pequeñas porciones para ajustar el pH a 1.5. La temperatura de reacción se elevó con agitación a 65°C y la mezcla de reacción se mantuvo en estas condiciones durante dos horas. A continuación, se controló el progreso de la reacción con cromatografía de permeación de gel hasta que, después de dos horas, la fracción en masa de monómeros era inferior al 50%. La mezcla se enfrió a continuación a 40°C y el pH de la mezcla se ajustó a 9 mediante la adición de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 25%. Los componentes volátiles (principalmente metanol y agua) se separaron a continuación a una presión reducida de 15 hPa y se calentaron hasta 105°C, temperatura y presión que se mantuvieron a continuación durante veinte minutos. A continuación, se retiró el precipitado mediante filtración. El rendimiento de resina oligomerizada fue de 92 g con las siguientes características:

fracción en masa de formaldehído libre: 0.08%;

contenido de grupos imino: 0.16%,

masa molar (promedio en número): 540 g/mol;

masa molar (promedio en masa): 945 g/mol;

$n(\text{CH}_2) / n(\text{Mel}) = 5.81 \text{ mol/mol}$;

$n(\text{OR}) / n(\text{Mel}) = 5.23 \text{ mol/mol}$.

En este caso, R representa el grupo metilo.

1.3 Ensayo de almacenamiento en frío de la resina oligomerizada (producto A de reacción) en comparación con la resina comercial líquida tipo HMMM que tiene un bajo grado de polimerización

Las muestras de la resina oligomerizada de este ejemplo y de una resina comercial de melamina-formaldehído altamente monomérica totalmente alquilada se almacenaron a 6°C durante un período de tiempo prolongado. Los resultados se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1 Estabilidad de almacenamiento en frío

Resina reticulante	Grado de polimerización +	6°C; ocho días	6°C; cincuenta días
del ejemplo 1	1.38	líquido transparente	líquido transparente
Resina comercial *	1.10	pequeñas nubes cristalizadas	parcialmente cristalizado

* La resina comercial es una resina de hexa(metoximetil/butoximetil)-melamina (la relación de grupos metoxi a butoxi es 90:10) que tiene un grado medio de polimerización por GPC de 1.10.

*El grado medio de polimerización por GPC D_{GPC} publicado aquí comúnmente se relaciona con la masa D_m y número D_n medios como $D_{\text{GPC}} = (D_m \cdot D_n)^{1/2}$, o la llamada media geométrica, en la que $(D_m \cdot D_n)^{1/2}$ representa la raíz cuadrada de la expresión entre paréntesis, como es común como expresión matemática. $\sqrt{D_n \times D_m}$

Ejemplo 2. Composición de revestimiento acuoso

2.1 Copolímero de emulsión acrílica

Se produjo una emulsión acrílica con una composición de monómero como se muestra en la Tabla 2a mediante una polimerización en emulsión habitual. La emulsión acrílica obtenida fue una emulsión en agua blanca como la leche, con una fracción en masa de sólidos del 42.5% y un pH = 2.9.

Tabla 2a

Componentes	masa en g
estireno	80
metacrilato de metilo	170
acrilato de butilo	340
metacrilato de hidroxietilo	340
ácido metacrílico	36

2.2 Composición y ensayo del revestimiento

Esta emulsión acrílica se mezcló con la resina del Ejemplo 1.2 y un catalizador según la siguiente receta:

5 Tabla 2b

Componentes	masa en g
Emulsión acrílica del ejemplo 2.1	153
Resina reticulante del ejemplo 1.2	35
Cycat® 600	5

Cycat® 600 es una disolución de ácido dodecilbencenosulfónico en una mezcla de isopropanol y dietilenglicol-monobutil-éter con una fracción en masa del 70% de ácido dodecilbencenosulfónico (Cytec Industries Inc.).

- Esta mezcla se revistió sobre un panel de acero usando un revestidor de barra para proporcionar un grosor de película seca de 30 µm. La película húmeda se colocó en condiciones ambientales (23°C, 50% de humedad relativa) durante cinco minutos, se horneó a 70°C, 80°C, 90°C y 100°C durante veinte minutos en un horno de gradiente, y finalmente se colocó en condiciones ambientales durante un día. Se ensayó la resistencia a los disolventes de una porción de la película horneada revestida sobre el panel de acero frotando con metiletilcetona (MEK) hasta que el revestimiento se ablanda siguiendo el procedimiento de la ASTM D-5402-93 "Standard Practice for Assessing the Solvent Resistance of Organic Coatings Using Solvent Rubs"; un frote con MEK es un ciclo de ida y vuelta. El resultado se muestra en la Tabla 3. La película horneada a 70°C falló a 170 frotos dobles con MEK. Se ensayó la dureza de otra porción de la película horneada siguiendo el procedimiento de la ASTM D 1474-98 "Standard Test Methods for Indentation Hardness of Organic Coatings" también conocida como "dureza Knoop". Los resultados del ensayo se enumeran en la Tabla 3. La película horneada a 70°C exhibió una dureza Knoop de 16.7.

20 Tabla 3

Temperatura de horneado	Frotos con MEK	Dureza Knoop
70°C	170	16.7
80°C	>200	27.4
90°C	>200	33.7
100°C	>200	29.4

Se puede observar que la composición de resina reticulante se comporta bien incluso a bajas temperaturas de curado, lo que no había sido posible con las resinas amino reticulantes del estado de la técnica.

Ejemplo 3. Composiciones de revestimiento a base de disolvente basadas en resinas acrílicas

- 25 Se usaron las siguientes resinas de copolímero acrílico hidroxi-funcional disueltas en disolventes orgánicos:

A1

- disolución de copolímero en metilamilcetona obtenida por copolimerización de metacrilato de metilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, estireno, acrilato de butilo y ácido acrílico que tiene un índice de hidroxilo de 146 mg/g, un índice de acidez de 11.4 mg/g, una masa molar promedio en número M_n de 2505 g/mol, una temperatura de transición vítrea de 18°C y una fracción en masa de sólidos del 75%, en la que todos los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios,

30

A2

disolución de copolímero en xileno preparada por copolimerización de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-etilhexilo y ácido acrílico que tiene un índice de hidroxilo de 65 mg/g, un índice de acidez de 4 mg/g, una temperatura de transición vítrea de 68°C, y una fracción en masa de sólidos del 50%

5 A3

disolución de copolímero en xileno preparada por copolimerización de metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, estireno y ácido acrílico en presencia de neodecanoato de glicidilo según el ejemplo 1 del documento DE 26 26 900 C2, con una fracción en masa de grupos hidroxilo del 4.5%, correspondiente a un índice de hidroxilo de 148.5 mg/g, en el que el 53% de estos, que corresponde a un índice de hidroxilo de 79.5 mg/g, son primarios, un índice de acidez de 7.5 mg/g, una temperatura de transición vítrea de 38°C y una fracción en masa de sólidos del 50%,

10

A4

disolución de copolímero en acetato de butilo preparada por copolimerización de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo y ácido acrílico, que tiene un índice de hidroxilo de 80 mg/g, todos los cuales son grupos hidroxilo primarios, un índice de ácido de 12 mg/g, una temperatura de transición vítrea de 18°C y una fracción en masa de sólidos del 60%.

15

Las composiciones de revestimiento transparentes 3.1 a 3.3 se prepararon a partir de estas disoluciones de copolímero añadiendo el reticulante del ejemplo 1.2, una mezcla de disolventes (a), un aditivo deslizante y nivelador (b) y un catalizador (c; Cycat 600®, v.s.) diluido con etanol como diluyente (d), en las que se usaron las siguientes cantidades:

20 Tabla 4. Composiciones de pintura

Pintura No.	Disolución de copolímero acrílico, tipo m_P en g	Disolución de reticulación m_X en g	Disolvente m_S en g	Aditivo ^b m_A en g	Diluyente ^d m_D en g	Catalizador ^c m_C en g
3.1	A1 44.84	13.38	32.80	0.24	7.42	1.32
3.2	A2 80.69	7.12	3.22	0.24	7.42	1.32
3.3	A3 56.64	13.48	20.91	0.24	7.42	1.32
3.4	A4 51.19	7.11	30.30*	0.20	6.06	1.12
3.5	A4 51.19	7.11 [§]	30.30*	0.20	6.06	1.12

a: mezcla de disolventes de masas iguales de xileno técnico y acetato de 1-metoxi-2-propilo (CAS-No. 108-65-6)

b: dimetil, metil (poli(óxido de etileno) terminado en acetato) siloxano, número CAS 70914-12-4, (Aditivo Dow Corning® 57, Midland, MI), diluido hasta una concentración del 10% con la mezcla de disolventes anterior

c: disolución de ácido para-toluenosulfónico ("PTSA") en etanol, fracción en masa de PTSA en la disolución: 10%

d: etanol

Estas composiciones de pintura se aplicaron a paneles de acero fosfatado de 101.6 mm H 304.8 mm (4"x 12") en un grosor de película seca de 40 :m a 45 :m y se secaron a temperatura ambiente (23°C). Los datos característicos se resumen en la tabla 5a.

25 Tabla 5a

Pintura No.	3.1	3.2	3.3
Dureza de péndulo König, después de 1 día	43 s	120 s	58 s
Dureza de péndulo König, después de 7 día	93 s	187 s	130 s
Dureza al lápiz, después de 1 día	2B .. B	B .. HB	2B .. B
Dureza al lápiz, después de 7 día	F .. H	F .. H	F - H
Frotes dobles con MEK, después de 1 día [§]	200 (150)	> 200 (30)	> 200
Ensayos ⁺ de resistencia química en paneles revestidos curados durante siete días a temperatura ambiente, Fluidos de ensayo:			
Gasolina	sin efecto	ligero ablandamiento	ablandamiento
Combustible diésel	sin efecto	sin efecto	sin efecto

Pintura No.	3.1	3.2	3.3
Limpiador doméstico Windex	sin efecto	sin efecto	leve ablandamiento
Etanol / agua al 50%	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Ácido sulfúrico acuoso ($c = 0.1 \text{ mol/l}$)	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Hidróxido de sodio acuoso, $w_{\text{NaOH}} = 10\%$	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Skydrol 500 B-4 #	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Ensayo de resistencia a la humedad de Cleveland después del almacenamiento durante once días a 40°C *			
60° brillo, inicial	94	98	95
60° brillo, después de 11 d	93	98	92
Número de ampollas en el panel de ensayo, después de 11 días	10	10	10
Las normas ASTM relevantes se usan en los ensayos si no se designa de manera diferente. + Se coloca una gota de líquido de ensayo sobre la película de revestimiento que se ha curado durante siete días y se cubre con un vidrio de reloj durante una hora, después de lo cual se limpia el líquido restante y la película de revestimiento se ensaya después de 7 días de reposo al ambiente § número de frotos dobles cuando se observa la primera marca en la película de revestimiento # @ Skydrol 500 B-4 es un fluido hidráulico de éster de fosfato aromático fabricado por Solutia Inc. y es una mezcla de fracciones en masa de aproximadamente 20% de fosfato de tributilo, 55% de fosfato de dibutilfenilo y 25% de fosfato de butildifenilo * Brillo medido después de 7 días de reposo a temperatura ambiente (23°C y 50% de humedad relativa) "... significa: el valor medido se encuentra entre los dos valores indicados			

Las composiciones de revestimiento comparativas 3.4 y 3.5 se prepararon a partir de la resina acrílica A4 usando el reticulante del ejemplo 1.2 (composición de revestimiento 3.4) y una resina comercial de reticulante de melamina-formaldehído (composición de revestimiento 3.5; el reticulante es Cymel® 303 LF, Cytec Industries Inc., que tiene una fracción en masa de sólidos de 98% y una fracción en masa de monómeros de 60%, y una relación de cantidad de sustancia de melamina a formaldehído combinado a grupos metoxi de 1 mol : 5.8 mol : 5.0 mol), usando las recetas de la Tabla 4. Estas composiciones de pintura se aplicaron a paneles de acero fosfatado de 101.6 mm H 304.8 mm (4" x 12") en un grosor de película seca de 40 µm a 45 µm. Las condiciones de curado y los datos característicos se resumen en la tabla 5b.

10 Tabla 5b

Pintura No.	3.4	3.5	3.4	3.5
Condiciones de curado	60°C; 30 minutos		80°C; 30 minutos	
Dureza de péndulo König, después de 2 h	85 s	49 s	140 s	145 s
Dureza de péndulo König, después de 1 día	109 s	65 s	147 s	153 s
Dureza de péndulo König, después de 7 días	147 s	115 s	160 s	161 s
Dureza Tukon, después de 2 h	3.7	1.3	7.6	7.4
Dureza Tukon, después de 1 día	5.3	2.1	8.2	8.1
Dureza Tukon, después de 7 días	7.4	4.9	9.1	9.2
Dureza al lápiz, después de 2 h	B .. HB	2B .. B	F .. H	F .. H
Dureza al lápiz, después de 1 día	HB .. F	2B .. B	F .. H	F .. H
Dureza al lápiz, después de 7 días	F .. H	B .. HB	H .. 2H	H .. 2H
Frotos dobles con MEK, después de 2 h [§]	> 200	100	> 200	> 200
Frotos dobles con MEK, después de 1 día	> 200	150	> 200	> 200
Ensayos ⁺ de resistencia química, Fluidos de ensayo:				
Ácido sulfúrico acuoso, $w_s = 50\%$	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto

Pintura No.	3.4	3.5	3.4	3.5
Gasolina	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Combustible diésel	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Limpiador doméstico Windex	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Etanol/agua al 50%	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Hidróxido de sodio acuoso, $w_{\text{NaOH}} = 10\%$	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto
Skydrol 500 B-4 #	sin efecto	sin efecto	sin efecto	sin efecto

Se puede ver que el reticulante según la presente invención ya proporciona un curado rápido a bajas temperaturas (60°C), mientras que se necesitan por lo menos 80°C para que los reticulantes comerciales de melamina-formaldehído exhiban la reticulación necesaria que conduzca a los deseados datos mecánicos y de resistencia química.

La diferencia en la velocidad de curado también se puede mostrar claramente mediante la determinación del contenido de grupos hidroxilo en el revestimiento mediante espectroscopía infrarroja (línea de vibración de O-H en la región de 3500 cm^{-1}) que indica reticulación.

La siguiente tabla enumera la disminución de los grupos hidroxilo para las resinas acrílicas A1 a A3 tras el curado con el reticulante del ejemplo 1.2:

Tabla 5c. Velocidad de reticulación medida por disminución relativa $\Delta I / I_0$ de extinción de línea de vibración IR de O-H, en la que I_0 es la extinción inicial de OH a $t = 0$ h, y ΔI es el cambio registrado en el tiempo t , normalizado a la extinción de triazina, los valores tabulados son $\Delta I / I_0$

Resina acrílica	$t = 0$	$t = 72$ horas	$t = 168$ horas
A1	0%	71.8%	75.3%
A2	0%	22.0%	22.0%
A3	0%	24.3%	28.3%

Para la resina acrílica A4 (que tiene solo grupos hidroxilo primarios y una temperatura de transición vítrea baja), la disminución relativa de la extinción de la línea de vibración IR de O-H fue aproximadamente la misma que para la resina acrílica A1. De estos resultados se puede ver que una temperatura de transición vítrea alta de la resina acrílica (A2) impide un curado rápido, comparando dos resinas A1 y A2 con solo grupos hidroxilo primarios que son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios, y que una gran parte de grupos hidroxilo secundarios (A3) dan como resultado un curado lento incluso en una resina de baja temperatura de transición vítrea, en comparación con las resinas A1 y A4 con grupos hidroxilo primarios y baja temperatura de transición vítrea.

Ejemplo 4. Composiciones de revestimiento a base de disolvente basadas en resinas alquídicas

Se usó una resina alquídica comercial corta en aceite basada en aceite de coco (Beckosol® 12-035 que tiene una fracción en masa de sólidos del 60% disuelta en xileno, un índice de hidroxilo de 155 mg/g y un índice de acidez de 12 mg/g) para formular una composición de revestimiento transparente, mezclando en el orden mostrado, 108.3 g de la disolución de resina alquídica corta en aceite, 10 g de acetato de metoxipropilo, 10 g de xileno, 25 g de una disolución de catalizador que comprende una fracción en masa del 10% de ácido para-toluenosulfónico disuelto en etanol, 1.0 g de un aditivo deslizante y nivelador basado en un poliéter modificado con silicio (Additive 57, Dow Corning Corp., Midland MI) y 35 g de un reticulante (pintura 4.1: reticulante del ejemplo 1.2; pintura 4.2: una resina comercial de melamina-formaldehído curable a baja temperatura que tiene una relación de cantidad de sustancia de melamina a formaldehído combinado de 1 mol : 5.8 mol, una relación de cantidad de sustancia de grupos metoxi a grupos metileno de formaldehído combinado de 0.85 mol/mol, y una relación de cantidad de sustancia de grupos n-butoxi a grupos metileno de formaldehído combinado de 0.10 mol/mol y una fracción en masa de monómeros del 69.3%). Se encontraron los siguientes resultados de ensayo para paneles de acero revestidos con un grosor de película seca de 45 μm :

Tabla 6a. Curado a temperatura ambiente (23°C), tiempo en horas

Pintura	4.1	4.2
Tiempo hasta secado al tacto	0.25	0.4
Tiempo libre de adhesión	0.4	0.5
Tiempo hasta secado duro	0.8	1.75
Tiempo hasta secado total	2.75	4.5

Después de hornear a 60°C durante treinta minutos en un horno, se midió la dureza de la película con un medidor de péndulo Koenig, según el método de Knoop, y se evaluó la resistencia a los disolventes con el ensayo de doble frote con MEK. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6b. Resultados del ensayo

	Dureza Koenig	Dureza Knoop	Frotes dobles con MEK
Pintura 4.1	131 s	5.7	> 200
Pintura 4.2	106 s	4.3	195

Se puede ver que el reticulante según la invención proporciona mejores propiedades de curado a baja temperatura (curado más rápido y mejores resistencias mecánica y química).

10 Ejemplo 5

Se mezclaron 91 g de la resina del ejemplo 1.2 ("X1") con 9 g de una resina reticulante de melamina-formaldehído metilada ("CX-MFM") que tiene relaciones de cantidades de sustancia de restos derivados de melamina, formaldehído combinado y metanol de $n(\text{CH}_2) / n(\text{Mel}) = 5.8 \text{ mol/mol}$, y $n(\text{RO}) / n(\text{Mel}) = 4.9 \text{ mol/mol}$, una fracción en masa de especies monoméricas del 59% y una viscosidad a 23°C de 4.5 Pa.s, en la que $R = \text{Me} (-\text{CH}_3)$.

- 15 Esta mezcla de reticulante "X7" (fracción en masa de sólidos 80%, disolvente: xileno) se usó en comparación con el reticulante usado como constituyente adicional para la mezcla ("CX-MFM"), y con una resina comercial reticulante de melamina-formaldehído de éter mixto de metilo/butilo altamente monomérica de reticulación a baja temperatura. ("CX-MBFM", Resimene® CE 7103, INEOS Melamines), en cada caso junto con una alquídica corta en aceite, según la siguiente receta:

20 Tabla 7. Composición de revestimiento transparente (masa de componentes en g)

Componente	Pintura 7.1	Pintura 7.2	Pintura 7.3
X7	35		
CX-MFM ^a		35	
CX-MBFM ^b			43.75
alquídico corto en aceite ^d	108.33	108.33	108.33
aditivo antideslizante y nivelador ^e	1.0	1.0	1.0
acetato de 2-metoxi-1-metiletilo	26.4	26.4	22.0
xileno	26.4	26.4	22.0
2-butoxi-etanol	2.0	2.0	2.0
disolución de catalizador ^f	25.0	25.0	25.0
tiempo de curado ambiental ^g	3 h	> 6 h	> 6 h
ensayo de control en frío ^h	> 5	> 5	> 5

^a resina de reticulación de melamina-formaldehído metilada ("CX-MFM") que tiene relaciones de cantidades de sustancia de restos derivados de melamina, formaldehído combinado y metanol de $n(\text{CH}_2) / n(\text{Mel}) = 5.8 \text{ mol/mol}$, y $n(\text{MeO}) / n(\text{Mel}) = 4.9 \text{ mol/mol}$, una fracción en masa de especies monoméricas del 59% y una viscosidad a 23°C de 4.5 Pa.s

^b Resimene® CE 7103, mezcla de resina reticulante de melamina-formaldehído metilada (90%) y n-butilada (10%)

ES 2 845 620 T3

Componente	Pintura 7.1	Pintura 7.2	Pintura 7.3
con una fracción en masa alta de especies monoméricas (grado de polimerización medido por GPC usando patrones de poliestireno, de 1.1), y una viscosidad a 23°C de menos de 1 Pa.s			
^d Beckosol® 12-035 (Reichhold Inc, Research Triangle Park, NC), resina alquídica corta en aceite que no se seca a base de aceite de coco; disolución en xileno con una fracción en masa de sólidos del 60% y un índice de acidez de 12 mg/g			
^e dimetil, metil (poli(óxido de etileno) terminado en acetato) siloxano, número CAS 70914-12-4, sin diluir (Aditivo 57 Dow Corning®, Midland, MI)			
^f disolución de ácido para-toluenosulfónico ("PTSA") en etanol, fracción en masa de PTSA en la disolución: 10%			
^g tiempo de secado después del curado a 23°C durante el tiempo especificado, medido según la ISO 9117			
^h ensayo de control en frío, modificado de la ASTM D 1211, para evaluar la propensión a formar grietas al someter a una pluralidad de ciclos de (i) someter a $(49 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ a una humedad relativa de $(50 \pm 5)\%$ durante una hora, a continuación (ii) someter a temperatura ambiente (23°C) durante treinta minutos, (iii) someter a $(-49 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ durante una hora, y finalmente (iv) almacenar a temperatura ambiente (23°C) durante por lo menos 30 minutos y contar el número de ciclos subsecuentes en los que no se forman grietas			

Se puede observar que la mezcla (X7) tiene una ventaja sobre los reticulantes con mayor fracción en masa de especies monoméricas, tanto como éter metílico puro (CX-MFM) en la pintura 7.2, como éter mixto (CX-MBFM) en la pintura 7.3, con respecto al desarrollo de la dureza.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina reticulante aminoplástica que comprende un producto **A** de reacción por lo menos parcialmente alquilado de melamina, formaldehído y alcanoles R-OH con los siguientes parámetros:
 - la relación de la cantidad de sustancia $n(\text{CH}_2\text{O})$ de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina está en el intervalo de 5.55 mol/mol a 6.2 mol/mol, y
 - la relación de la cantidad de sustancia $n(\text{RO})$ de grupos éter alquílico en la resina reticulante a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina está en el intervalo de 5.0 mol/mol a 5.6 mol/mol, y
 - la fracción en masa de monómero en la resina reticulante, calculada como la relación de la masa de monómero $m(\text{A1})$ a la masa $m(\text{A})$ del producto **A** de reacción está entre el 35% y el 55%,
- 10 en la que R es un grupo alquilo que puede ser lineal o ramificado, y tiene hasta ocho átomos de carbono y en la que el monómero A1 tiene solo un resto derivado de melamina en su molécula, y por lo menos de sus grupos de nitrógeno amínico, que no forman la estructura cíclica de la molécula de melamina, tiene por lo menos un sustituyente que es un grupo metilol ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) o grupo metiloloximetilo ($-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$), en la que n es un número natural de por lo menos 1, o un grupo alquiloximetilo ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) o un grupo alcoximetiloximetilo ($-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2)_m-\text{OR}$) en la que m es un número natural de por lo menos 1.
- 15 2. La composición de resina reticulante aminoplástica de la reivindicación 1, en la que en el producto **A** de reacción la relación de la cantidad de sustancia $n(>\text{NH})$ de grupos imino $>\text{NH}$ en la resina reticulante a la cantidad de sustancia $n(\text{C}_3\text{N}_3)$ de triazina no es más del 0.21%.
- 20 3. La composición de resina reticulante aminoplástica de la reivindicación 1 o 2, en la que en el producto **A** de reacción la diferencia entre la relación $n(\text{CH}_2\text{O}) / n(\text{Mel})$ de la cantidad de sustancia $n(\text{CH}_2\text{O})$ de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina, y la relación $n(\text{RO}) / n(\text{Mel})$ de la cantidad de sustancia $n(\text{RO})$ de grupos éter alquílico en el producto **A** de reacción a la cantidad de sustancia $n(\text{Mel})$ de melamina es por lo menos 0.5 mol/mol.
- 25 4. La composición de resina reticulante aminoplástica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que en el producto **A** de reacción la fracción en masa en la resina reticulante de grupos metilol libres, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, calculada como la relación de la masa $m(\text{CH}_2-\text{OH})$ a la masa $m(\text{A})$ del producto **A** de reacción no es más del 1.5%.
- 30 5. La composición de resina reticulante aminoplástica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende un reticulante **B** adicional que es una resina de melamina-formaldehído por lo menos parcialmente alquilada que tiene una fracción en masa de más del 55% hasta el 95% de alcoximetilmelamina monomérica, con una relación de la cantidad de sustancia de formaldehído combinado a la cantidad de sustancia de melamina, de más de 5.75 mol/mol, y no más de 6.5 mol/mol, y una relación de la cantidad de sustancia de grupos éter R'O- a la cantidad de sustancia de melamina, de 4.5 mol/mol a 5.9 mol/mol, y una fracción en masa residual de formaldehído libre de no más de 0.25%, en la que en estas mezclas, la relación de la masa de **A** a la suma de las masas de **A** y **B** es del 99% al 30%.
- 35 6. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina reticulante aminoplástica que comprende un producto **A** de reacción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende
 - en la primera etapa, síntesis de una melamina metilolada alquilada por reacción de melamina, formaldehído y un alcohol alifático, preferentemente metanol, en una relación de cantidad de sustancia de $n(\text{Mel}) : n(\text{CH}_2\text{O}) : n(\text{R}-\text{OH})$ de 1 mol : por lo menos 6.5 mol : (de 4 a 12) mol, en la que "Mel" quiere decir melamina, "CH₂O" representa formaldehído y "R-OH" representa un alcohol alifático lineal o ramificado que tiene de un átomo de carbono a seis átomos de carbono, y
 - en la segunda etapa, esta melamina alquilada metilolada se trata con más alcohol R-OH en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de 35°C a 90°C que después de enfriar da el producto **A** de reacción.
- 40 7. Un procedimiento para la preparación de una composición de resina reticulante aminoplástica según la reivindicación 5, en el que la mezcla de reticulante se prepara mezclando el reticulante **B** con el producto **A** de reacción bajo cizalladura.
- 45 8. Un método de uso de las composiciones de resina reticulante aminoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende
 - proporcionar un polímero hidroxifuncional en forma de disolución o dispersión acuosa,
 - añadir a la misma una composición de resina reticulante aminoplástica según la reivindicación 1, mezclando, y
 - revestir un sustrato con esta composición de revestimiento para preparar una película de revestimiento sobre el sustrato, y

- curar la película de revestimiento aplicando calor,

en el que la temperatura de curado está entre 20°C y 100°C.

9. El método de uso de la reivindicación 8, en el que el polímero hidroxifuncional se basa en un monómero olefinicamente insaturado hidroxifuncional seleccionado del grupo que consiste en acrilato de hidroxialquilo y metacrilato de hidroxialquilo y, opcionalmente, un ácido carboxílico olefinicamente insaturado y, opcionalmente, más monómeros olefinicamente insaturados.
10. El método de uso de la reivindicación 8, en el que el polímero hidroxifuncional es una resina alquídica.
11. El método de uso de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el polímero hidroxifuncional tiene grupos hidroxilo primarios.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el polímero hidroxifuncional tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 45°C.
13. El método de uso de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el sustrato es un sustrato metálico o mineral o un sustrato sensible al calor seleccionado del grupo que consiste en materiales termoplásticos, papel, cartón, madera, madera industrial, madera fabricada, tejidos, y cuero.
14. Composiciones de revestimiento que comprenden la composición de resina reticulante aminoplástica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un polímero hidroxifuncional en forma de disolución o dispersión acuosa.
15. Las composiciones de revestimiento de la reivindicación 14, en las que el polímero hidroxifuncional se selecciona del grupo que consiste en resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas, híbridos acrílico-alquídico o híbridos acrílico-poliéster, polímeros de poliéter, polímeros de poliolefina o polímeros de poliuretano que pueden ser seleccionados del grupo formado por poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, policarbonato-poliuretanos y poliolefina-poliuretanos, en forma de sus disoluciones en disolventes orgánicos, y también, en forma de dispersiones acuosas.
16. Las composiciones de revestimiento según la reivindicación 15, en las que el polímero hidroxifuncional tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 45°C.
17. Un procedimiento para preparar las composiciones de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 14 a 16, procedimiento que comprende las etapas de cargar un polímero hidroxifuncional en forma de una disolución o de una dispersión acuosa, y mezclarlo con el producto **A** de reacción, o una mezcla del producto **A** de reacción y el reticulante **B**, o al principio, el producto **A** de reacción y a continuación el reticulante **B**, o al principio el reticulante **B** y a continuación el producto **A** de reacción, y opcionalmente, antes, durante o después de la adición de los reticulantes, mezclando más aditivos o pigmentos o ambos.
18. Un método de uso de la composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 para preparar películas de revestimiento sobre metal, madera, madera industrial, madera fabricada, metales, plásticos, papel, cartón, tejidos, cuero o sustratos minerales.