



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 128**

51 Int. Cl.:
C07D 251/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05731325 .6**

86 Fecha de presentación : **08.04.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1737834**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas.**

30 Prioridad: **14.04.2004 DE 10 2004 018 544**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Heischkel, Yvonne;
Wagner, Eva;
Schneider, Jörg;
Schwalm, Reinhold;
Scherr, Günter y
Haeberle, Karl**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 292 128 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas.

5 La presente invención describe un procedimiento para la preparación de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas de otros 1,3,5 triazina carbamatos.

10 La memoria US 4.939.213 describe los revestimientos que se obtienen a través del endurecimiento de tricarbamoil triazinas con poliacrilatos o poliesteres que contienen átomos de hidrógeno activos, dicho procedimiento se realiza a temperatura ambiente en presencia de un catalizador de endurecimiento. Se presentan como catalizadores las sales de estaño, así como sales ternarias y cuaternarias catiónicas. En los ejemplos 7 y 8 se describe el endurecimiento a temperatura ambiente en presencia de un catalizador de estaño, pero sin la indicación del tiempo de reacción.

15 La memoria US 5.565.243 describe las lacas base, que contienen tanto tricarbamoil triazina con grupos alquilo hasta 12 átomos de carbono y resina como sustancia aglutinante, como una laca de cubrición de poliepóxido y un agente reticulador, asimismo la laca base puede ser endurecida con, por ejemplo, compuestos de estaño, y la laca de cubrición, por ejemplo, con aminas secundarias o terciarias. Estos ejemplos son endurecidos respectivamente a temperatura ambiente.

20 La desventaja de estos sistemas estriba en que el alcohol inferior desdoblado no puede volatilizarse de las tricarbamoil triazinas. Asimismo, a causa del endurecimiento como consecuencia de un aumento en el reticulado en el revestimiento, no se puede alcanzar una conversión elevada. El endurecimiento a temperatura ambiente requiere asimismo tiempos de reacción prolongados. Las tricarbamoil triazinas utilizadas son elaboradas a partir de la conversión de 1,3,5 trisocianato altamente reactivos con alcoholes, aminas, etc., que debido a su reactividad son poco adecuados para ser almacenados y transportados y más allá de esto son muy tóxicos.

25 La representación de 1,3,5 triazina carbamatos está descrita por ejemplo en DE-A1 101 51 564 o WO 97/08235, páginas 3, líneas 9-22. Los modos de representación mencionados allí conducen a 1,3,5 triazina carbamatos de alquilo - de sustitución. Estos métodos no son adecuados para los grupos funcionales como grupos éster o carbamato por su medio reactivo muy básico.

30 EP-A2 305 115 describe compuestos de 1,3,5-triazina, activables por exposición a la luz, que contienen al menos un grupo halogenado CX₃ y pueden generar fotoquímicamente una polimerización radical a través de la exposición a rayos UV. Además los compuestos de triazina pueden contener grupos polimerizables radicalmente, por ejemplo, hidroxietil acrilato, ligado a través de un grupo uretano.

35 EP-A 359 430 describe asimismo compuestos de 1,3,5 triazina que al mismo tiempo contienen un grupo polimerizable radicalmente. Este tipo de compuestos forman radicales bajo la influencia de la luz.

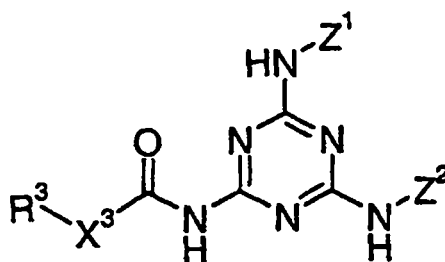
40 Los grupos halógenos activables por la luz en estos sistemas repercuten negativamente sobre la resistencia a los rayos UV de este tipo de compuestos, o revestimientos que contienen dichos compuestos, y producen un elevado amarilleo.

45 En EP-A 366 884 se describen compuestos de 1,3,5 triazina, que contienen al menos dos grupos de terminación vinilo y al menos un grupo carbamilo. Estos compuestos de 1,3,5 triazina contienen productos reactivos de melamina con aldehídos, especialmente con formaldehído. Junto a los grupos de vinilo los compuestos de 1,3,5 triazina contienen metilol o grupos de metilol alquilados.

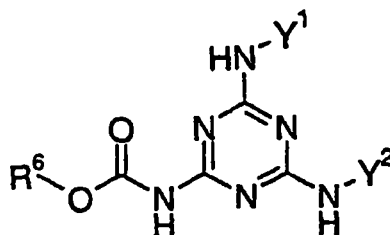
50 Un sistema semejante se describe en EP-A 473 948. Se trata de 1,3,5-triazinas sustituidas, que se obtienen a través de la condensación de melamina con formaldehído y contienen grupos etilénicamente no saturados. Este tipo de grupos son sensibles a los ácidos.

55 Es objetivo de la presente invención, poner a disposición un procedimiento para la preparación de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas, que parta de compuestos no tóxicos o de baja toxicidad y productos obtenidos con gran rendimiento en un tiempo de reacción bajo.

60 El objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de 1,3,5 triazina carbamatos de la fórmula (1),



de 1,3,5 triazina carbamatos de la fórmula (II),



en la cual

Y^1 y Z^1 son ambos o bien hidrógeno o Y^1 es un grupo de la fórmula $(CO)-O-R^4$ y Z^1 un grupo de la fórmula $(CO)-X^1-R^1$,

Y^2 y Z^2 son o bien ambos hidrógeno o Y^2 es un grupo de la fórmula $(CO)-O-R^5$ y Z^2 un grupo de la fórmula $(CO)-X^2-R^2$,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, respectivamente independientes entre sí, el resto de un alcohol o una amina, y

X^1 , X^2 y X^3 son, respectivamente independientes entre sí, oxígeno o nitrógeno insustituido (NH),

en la cual la reacción se realiza con una temperatura de 40 hasta 120°C y en presencia de al menos un catalizador, seleccionado de un grupo que abarca compuestos de estaño, sales de cesio, carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos y aminas terciarias.

El procedimiento acorde a la invención produce 1,3,5 triazina carbamatos y ureas con un rendimiento mayor en comparación al estado de la técnica, de modo que se mejora especialmente el rendimiento espacial y temporal en la elaboración. Mediante la elevación de la temperatura con respecto al endurecimiento a temperatura ambiente y la conducción del procedimiento acorde a la invención, se logran conversiones y con ello se pueden desarrollar compuestos que a temperatura ambiente no se podrían alcanzar.

Dado que la temperatura en el procedimiento catalizado acorde a la invención es más baja que en la elaboración puramente térmica, se pueden alcanzar cifras de color más favorables.

Los radicales R^4 , R^5 y R^6 son derivados respectivamente independientes entre sí de los alcoholes R^4OH , R^5OH y R^6OH , que presentan un punto de ebullición en el caso de presión normal de 120°C o menos, preferentemente de 100°C o menos, especialmente se prefiere un punto de ebullición de 80°C o menos y muy especialmente se lo prefiere de 70°C o menos.

Ejemplos de radicales R^4 , R^5 y R^6 son respectivamente, independientes entre sí, alquilo C_1-C_4 , que en esta memoria se refiere a metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y tert-butilo, y son preferidos el metilo, etilo y n-butilo, se prefiere especialmente el metilo y el n-butilo y se prefiere sobre todo el metilo.

Los radicales R^4 , R^5 y R^6 pueden ser iguales o diferentes, preferentemente se trata de no más de dos radicales diferentes.

Los compuestos preferidos (II) son aquellos en los cuales preferentemente al menos uno, especialmente se prefiere si dos radicales Y^1 y Y^2 son el/los grupo(s) $-(CO)-O-R^4$ o $-(CO)-O-R^5$. Como consecuencia los compuestos preferidos (I) son aquellos en los cuales preferentemente al menos uno, especialmente se prefiere si dos radicales Z^1 y Z^2 son el/los grupo(s) $-(CO)-X^1-R^1$ o $-(CO)-X^2-R^2$.

Se prefiere sobre todo como 1,3,5 triazina carbamatos (II) aplicados, a los 1,3,5-triazina (trimetilo) carbamatos, 1,3,5-triazina (trietilo) carbamatos, 1,3,5-triazina (tri-n-butilo) carbamatos o metilo/n-butilo 1,3,5 triazina carbamatos mixtos.

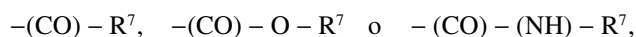
ES 2 292 128 T3

La representación de 1,3,5 triazina carbamatos no es fundamental acorde a la invención y puede realizarse por ejemplo, según descrito en DE-A1 101 51 564 o WO 97/08235, páginas 3, líneas 9-22.

Los radicales R^1-X^1 , R^2-X^2 y R^3-X^3 son derivados de alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH o aminas R^1NH_2 , R^2NH_2 y R^3NH_2 .

Se prefiere especialmente en el procedimiento acorde a la invención a los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH , o las aminas R^1NH_2 , R^2NH_2 y R^3NH_2 , que presentan una diferencia en el punto de ebullición de al menos 20°C, preferentemente de al menos 40 y sobre todo de al menos 60°C frente al alcohol de mayor punto de ebullición R^4OH , R^5OH y R^6OH .

Los radicales R^1 , R^2 y R^3 son, por ejemplo, un alquilo C_1-C_{18} , un alquilo C_2-C_{18} eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un alqueno C_2-C_{18} , un arilo C_6-C_{12} , un cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco o seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, asimismo los radicales nombrados pueden ser reemplazados respectivamente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos, o son radicales



en los cuales R^7 puede ser un alquilo C_1-C_{18} , un alquilo C_2-C_{18} , eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, o puede ser un alqueno C_2-C_{18} , un arilo C_6-C_{12} , un cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco o seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, asimismo los radicales nombrados pueden ser reemplazados respectivamente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos.

Siendo un alquilo C_1-C_{18} , un alquilo C_2-C_{18} eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, por ejemplo un alquilo C_1-C_{18} reemplazado eventualmente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, heptadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilopropil, 1,1-dimetilbutil, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, benzilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α -dimetilbenzilo, benzilidrido, p-tolilmetil, 1-(p-butilfenilo)-etilo, p-clorobenzil, 2,4-diclorobenzil, p-metoxibenzil, m-etoxibenzil, 2-cianoetil, 2-cianopropil, 2-metoxicarboniletil, 2-etoxicarboniletil, 2-butoxicarbonilpropil, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etil, 2-metoxietil, 2-etoxietil, 2-butoxietil, dietoximetil, dietoxietil, 1,3-dioxolan-2-il, 1,3-dioxan-2-il, 2-metil-1,3-dioxolan-2-il, 4-metil-1,3-dioxolan-2-il, 2-isopropoxietil, 2-butoxipropil, 2-octiloxietil, clorometil, 2-cloroetil, riclorometil, trifluormetil, 1,1-dimetil-2-cloroetil, 2-metoxiisopropil, 2-etoxietil, butiltiometil, 2-dodeciltioetil, 2-feniltioetil, 2,2,2-trifluoretil, 2-hidroxietil, 2-hidroxipropil, 3-hidroxipropil, 4-hidroxibutil, 6-hidroxihexil, 2-aminoetil, 2-aminopropil, 3-aminopropil, 4-aminobutil, 6-aminohexil, 2-metilaminoetil, 2-metilaminopropil, 3-metilaminopropil, 4-metilaminobutil, 6-metilaminohexil, 2-dimetilaminoetil, 2-dimetilaminopropil, 3-dimetilaminopropil, 4-dimetilaminobutil, 6-dimetilaminohexil, 2-hidroxi-2,2-dimetiletil, 2-fenoxietil, 2-fenoxipropil, 3-fenoxipropil, 4-fenoxibutil, 6-fenoxi-hexil, 2-metoxietil, 2-metoxipropil, 3-metoxipropil, 4-metoxibutil, 6-metoxihexil, 2-etoxietil, 2-etoxipropil, 3-etoxipropil, 4-etoxibutil o 6-etoxihexil, un alquilo C_2-C_{18} eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, por ejemplo 5-hidroxi-3-oxa-pentil, 8-hidroxi-3,6-dioxa-octil, 11-hidroxi-3,6,9-trioxa-undecil, 7-hidroxi-4-oxaheptil, 11-hidroxi-4,8-dioxa-undecil, 15-hidroxi-4,8,12-trioxa-pentadecil, 9-hidroxi-5-oxa-nonil, 14-hidroxi-5,10-oxa-tetradecil, 5-metoxi-3-oxa-pentil, 8-Metoxi-3,6-dioxa-octil, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecil, 7-metoxi-4-oxa-heptil, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecil, 15-metoxi-4,8,12-trioxa-pentadecil, 9-metoxi-5-oxa-nonil, 14-metoxi-5,10-oxa-tetradecil, 5-etoxi-3-oxa-pentil, 8-etoxi-3,6-dioxa-octil, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecil, 7-etoxi-4-oxa-heptil, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecil, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecil, 9-etoxi-5-oxa-nonil o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecil.

La cantidad de átomos de oxígeno y/o de azufre y/o de grupos imino no está limitada. En general no asciende a más de 5 en el radical, preferentemente no más de 4, y se prefiere sobre todo no más de 3.

Además entre dos heteroátomos se encuentran en general al menos un átomo de carbono, preferentemente dos.

Grupos imino sustituidos o insustituidos pueden por ejemplo ser imino-, metilimino-, iso-propilimino, n-butilimino o tert-butilimino.

Siendo además

un alquilo C_2-C_{18} reemplazado eventualmente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo vinilo, 1-propenil, alil, metalil, 1,1-dimetilalil, 2-butenil, 2-hexenil, octenil, undecenil, dodecenil, octadecenil, 2-fenilvinil, 2-metoxivinil, 2-etoxivinil, 2-metoxialil, 3-metoxialil, 2-etoxialil, 3-etoxialil o 1- o 2-clorovinil, un arilo C_6-C_{12} reemplazado eventualmente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo fenil, tolil, xilil, α -naftil, β -naftil, 4-difenilil, clorofenil, diclorofenil, triclorofenil, difluorfenil, metilfenil, dimetilfenil, trimetilfenil, etilfenil, dietilfenil, iso-propilfenil, tert-butilfenil, dodecilfenil, metioxifenil, dimetoxifenil, etoxifenil, hexiloxifenil, metilnaftil, isopropilnaftil, cloronaftil, etoxinaftil, 2,6-dimetilfenil, 2,4,6-trimetilfenil, 2,6-dimetoxifenil, 2,6-diclorofenil, 4-bromofenil, 2- o 4-nitrofenil, 2,4- o 2,6-dinitrofenil, 4-dimetilaminofenil, 4-acetilfenil,

metoxietilfenil o etoximetilfenil, un cicloalquilo C₅-C₁₂ reemplazado eventualmente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, ciclopentil, ciclohexil, ciclooctil, ciclododecil, metilciclopentil, dimetilciclopentil, metilciclohexil, dimetilciclohexil, dietilciclohexil, butilciclohexil, metoxiciclohexil, dimetoxiciclohexil, dietoxiciclohexil, butiltiociclohexil, clorociclohexil, diclorociclohexil, diclorociclopentil, así como un sistema

- 5 bicíclico saturado o no saturado, como por ejemplo norbornil o norbornenil y un heterociclo de cinco o seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, por ejemplo furil, tiofenil, pirril, piridil, indolil, benzoxazolil, dioxilil, dioxil, benzimidazolil, benzotiazolil, dimetilpiridil, metilquinolil, dimetilpirril, metoxifuril, dimetoxipiridil, difluorpiridil, metiltiofenil, isopropiltiofenil o tert-butiltiofenil.
- 10 En un modo de ejecución de la invención se puede tratar, en el caso de alcoholes R¹OH, R²OH y R³OH de monooleos, es decir, el tipo de alcoholes con exactamente una función hidroxil (-OH).

- Los monooleos preferidos R¹OH, R²OH y R³OH son n-butanol, sec-butanol, iso-butanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, 2-etilhexanol, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, 1,3-propandiolmonometiléter, laurilalcohol (1-dodecanol), miristilalcohol (1-tetradecanol), cetilalcohol (1-hexadecanol),
- 15 estearilalcohol (1-octadecanol), 9-cis-octadecen-1-ol (oleilalcohol), 9-trans-octadecen-1-ol 9-cis-octadecen-1,12-diol (alcohol ricinoleico), todo-cis-9,12-octadecadien-1-ol (alcohol linoleílico), todo-cis-9,12,15-octadecatrien-1-ol (alcohol linolenílico), 1-eicosanol (alcohol araquidílico), 9-cis-eicosen-1-ol (gadoleil-alcohol), 1-docosanol (alcohol behenílico), 1,3-cis-docosen-1-ol, 1,3-trans-docosen-1-ol (alcohol brasidilo), ciclopent-2-en-1-ol, ciclopent-3-en-1-ol,
- 20 ciclohex-2-en-1-ol o alcohol alílico.

Además se puede tratar de monooleos alcoxilados de la fórmula



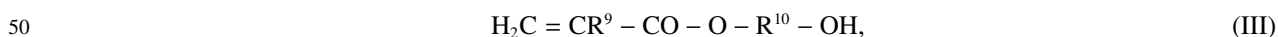
en donde

- R⁸ C₁ puede ser un alquilo C₁₈, preferentemente un alquilo C₁-C₄,
- 30 n es un número positivo entero entre 1 y 50, preferentemente entre 1 y 30, especialmente preferido entre 1 y 20 y se prefiere sobre todo entre 2 y 10, y
- 35 cada X_i para i = 1 hasta n puede ser seleccionado independientemente entre sí del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferentemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, y se prefiere sobre todo -CH₂-CH₂-O-,
- 40 en donde Ph representa a fenilo y Vin a vinilo.

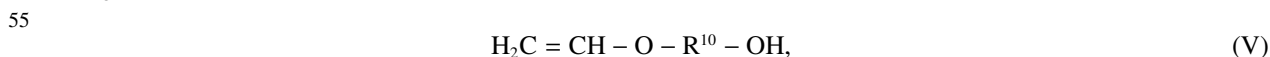
En un modo de ejecución preferido de la presente invención los monooleos son un compuesto, que porta al menos uno, por ejemplo uno a tres, preferentemente uno a dos y especialmente preferido, un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxil.

- 45 Los grupos polimerizables son por ejemplo grupos viniléter, acrilato o metacrilato, preferentemente grupos acrilato o metacrilato y especialmente preferidos, grupos acrilato.

Ejemplos de compuestos que portan al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxil son fórmulas



6



en las cuales

- 60 R⁹ representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno,
- R¹⁰ representa un radical alquilenos C₂-C₁₈ bivalente lineal o ramificado, preferentemente C₂-C₁₂, especialmente preferido, C₂-C₈ y preferido por sobre todo, C₂-C₆,
- 65 X_i tiene el mismo significado que la explicitada en la reivindicación 5, y
- k es un número positivo entero entre 1 y 20, preferentemente entre 2 y 15, especialmente preferido entre 2 y 10 y preferido sobre todo entre 2 y 5.

ES 2 292 128 T3

Ejemplos de R^{10} son 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,2-dimetil-1,2-etileno, feniletileno, preferentemente 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, especialmente preferido 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, o 1,4-butileno y preferido sobre todo 1,2-etileno.

- 5 Compuestos preferidos que portan al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxil son hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxobutil(met)acrilato, 6-hidroxihexil(met)acrilato, ácido (met)acrílico etoxilado de dos a diez veces, preferentemente de dos a cinco veces, así como pentaeritrito tri(met)-acrilato.

- 10 En otro modo de ejecución de la invención se puede tratar, en el caso de alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH de di- o polioles, es decir, el tipo de alcoholes con dos o más de dos funciones hidroxil (-OH), preferentemente de 2 a 6, especialmente preferido de 2 a 4, preferido sobre todo de 2 a 3, especialmente 2.

- 15 Ejemplos de di- o polioles son 1,2-propandiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, but-2-en-1,4-diol, but-2-in-1,4-diol, triciclododecandimetanol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, neopentilglicoléster ácido hidroxipivalínico, pentaeritrito, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritrito, hidroquinon, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol b, bisfenol s, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, sorbita, manita, diglicerol, treita, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcita (galactita), maltita, isomaltita, 1,2-, 1,3- o 1,4-aminofenol, 1,2-, 1,3- o 1,4-bishidroximetilbenzol, ácido 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico, ácido 2-, 3- o 4-aminobenzoico, que pueden ser respectivamente eventualmente acetilados, preferentemente etoxilados y/o propoxilados y especialmente preferido etoxilados, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con una masa molar entre 134 y 1178 o polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 1000.

- 25 En un modo de ejecución especial al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH también puede ser seleccionado entre polieteroles o poliesteroles con la condición de que al mismo tiempo, al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH sea uno de los monooles mencionados con al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxil.

- 30 Se consideran poliesteroles a aquellos que por ejemplo se puedan elaborar mediante la esterificación de ácidos policarbono, preferentemente ácidos dicarbonos, con los arriba mencionados polioles.

- 35 La materia prima para este tipo de poliesteroles es conocida por el especialista. Preferentemente se pueden emplear como ácidos policarbonos, ácidos oxálicos, ácidos maleicos, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido sebáico, ácido dodecánico, o ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido Trimelit, ácido Azelain, 1,4-ácido carbonato ciclohexano o ácido tetrahidroftálico, cuyos isómeros y productos hidratantes, así como derivados esterificables, como anhídridos o dialquiléster, por ejemplo alquiléster C_1-C_4 , preferentemente metil-, Etil- o n-butiléster, de los ácidos mencionados.

- 40 Se consideran como grupo hidroxil portantes de ácido carbónico o lactosas, a los ácidos 4-hidroxibenzoicos, 6-hidroxil-2-ácido naftálico, pivalolactona o ϵ -caprolactona. Se consideran como polioles los alcoholes multifuncionales mencionados anteriormente preferentemente el neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrito, ácido dimetilol propiónico o ácido burítico dimetilol.

- 45 El peso molecular preferido de los poliesteroles asciende a 5000 g/mol, especialmente preferido hasta 3000, preferido sobre todo entre 500 y 2000 y especialmente 500 a 1500 g/mol.

- 50 En otro modo de ejecución de la invención se puede tratar, en el caso de las aminas R^1NH_2 , R^2NH_2 y R^3NH_2 de monoaminas, es decir, el tipo de aminas con exactamente una función hidroxil (-NH₂).

- 55 Estas podrían ser por ejemplo metilamina, etilamina, iso-propilamina, n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, tert-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, cetilamina o laurilamina, además ciclopentilamina, ciclohexilamina, ciclooctilamina, ciclododecilamina, monoetanolamina, 1,2-propanolamina, 1,3-propanolamina, 1,4-butanolamina, 1,6-hexanolamina y aminoetilanolamina.

- 60 Preferentemente la reacción se realiza en presencia de al menos una monoamina, un monoool o mezclas de al menos un monoool y al menos un poliol, especialmente preferido en presencia de al menos un monoool o mezclas de al menos un monoool y al menos un poliol y se prefiere sobre todo en presencia de exactamente un monoool o la mezcla de exactamente un monoool y exactamente un poliol.

- El catalizador, que, acorde a la invención se aplica en la reacción, es seleccionado de un grupo que abarca compuestos de estaño, sales de cesio, carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos y aminas terciarias.

- 65 Los compuestos de estaño son todos compuestos de estaño organometálicos, preferentemente octanoato de estaño-(II)-n-, hexanoato de estaño-(II)-2-etil-I-, laurato de estaño-(II)-, óxido de dibutilestaño, cloruro de dibutilestaño, acetato de de dibutilestaño, laurato de de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o acetato de dioctilestaño, especialmente preferidos son octanoato de estaño-(II)-n-, hexanoato de estaño-(II)-2-etil-I-, laurato de estaño-(II)-, óxido de

dibutilestaño, acetato de de dibutilestaño, laurato de de dibutilestaño, sobre todo se prefiere óxido de dibutilestaño, acetato de de dibutilestaño, laurato de de dibutilestaño, especialmente el laurato de de dibutilestaño.

- 5 Sin embargo existen reparos en relación con los compuestos de estaño por su toxicidad, y por ello acorde a la invención son menos preferidos, especialmente cuando permanecen en la mezcla de reacción. Por el contrario no existen reparos por las sales de cesio y los carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos.

- 10 A su vez, las sales de cesio preferidas son aquellas en que se encuentran los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{2-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_mH_{2m+1})^-$, $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-3}O_2)^-$ así como $(C_m + 1H_{2m-2}O_4)^{2-}$, en donde m representa a las cifras del 1 al 20.

- 15 Para ello se prefieren especialmente los carboxilatos de cesio en los cuales el anión responde a las fórmulas $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ así como $(C_m + 1H_{2m-2}O_4)^{2-}$ con m igual a 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferidas presentan como aniones a monocarboxilatos de la fórmula general $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, donde m representa a las cifras del 1 al 20. Cabe mencionar especialmente aquí a formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato, sobre todo se prefiere el acetato de cesio.

- 20 Las sales de cesio pueden ser añadidas a la fórmula en forma sólida o disueltas. Como solventes son adecuados los solventes polares, apróticos, o también solventes próticos. Especialmente adecuados son junto al agua también alcoholes, especialmente adecuados son los polioles como por ejemplo etanol, propanol o butandiol y glicóter.

- 25 Para el perfeccionamiento de la solubilidad de las sales de cesio en el medio reactivo éstas se pueden agregar eventualmente con un catalizador de transferencia de fases. Catalizadores de transferencia de fases adecuados son por ejemplo éter corona, como 18-corona-6 o sales tetraalquilamonio como bromuro de tetrabutilamonio.

Carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos son por ejemplo los carbonatos Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 como hidrocbonatos $LiHCO_3$, $NaHCO_3$ y $KHCO_3$, se prefiere Na_2CO_3 y K_2CO_3 y especialmente se prefiere K_2CO_3 .

- 30 Aminas terciarias son por ejemplo trioctilamina, tridodecilamina, tribenzilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, 1-metilpirrol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, picolina, n,n'-dimetilpiperazina, n-metilmorfolin, n-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbenzilamina, N-metilimidazol, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

- 35 Los catalizadores preferidos son sales de cesio y carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos, especialmente se prefieren las sales de cesio.

- 40 También se puede pensar como catalizadores en alcoholatos (por ejemplo alcoholato de sodio o de potasio de alcoholatos de alquilo C_1-C_4 , preferentemente metanolato y etanolato de sodio o de potasio), hidróxidos (por ejemplo NaOH, KOH, Ca $(OH)_2$), carboxilatos (por ejemplo sales de sodio o de potasio de ácidos bórico alquilo C_1-C_4 o $ClCH_2COONa$), óxidos (por ejemplo CaO, MgO, ZnO, Ti_2O_3 , PbO), fosfinas (por ejemplo PPh_3), sales de estaño ($ZnCl_2$) y cambiadores de iones (cambiador de aniones de baja o de alta alcalinidad, como por ejemplo DOWEX® MSA-1).

- 45 El catalizador es aplicado en una cantidad de 0,001 a 0,3 mol%, preferentemente de 0,005 a 0,25, especialmente preferido entre 0,01 y 0,2 y preferido sobre todo entre 0,02 a 0,1 mol% en relación con el compuesto inicial (II).

- 50 La reacción es llevada a cabo acorde a la invención a una temperatura de al menos 40°C, preferentemente a al menos 50, especialmente preferido a al menos 60 y preferido sobre todo a 70°C.

La temperatura de reacción se encuentra preferentemente por encima de la temperatura de ebullición del alcohol a separar.

- 55 Acorde a la invención el límite superior de la temperatura no asciende a más de 120°C, preferentemente a no más de 110°C.

- 60 Una reacción no catalizada requiere en general al menos 110°C para lograr conversiones aceptables, buenas conversiones se alcanzan en general recién a partir de los 120 a 130°C. Pero con esas temperaturas se obtiene frecuentemente un producto coloreado. Sustratos especialmente sensibles, por ejemplo, monooles o polioles polimerizables tienden a una polimerización térmica a temperaturas superiores a los 130°C y no eran por ello realizables con las conversiones térmicas conocidas en el estado de la técnica.

- 65 Por lo tanto el procedimiento acorde a la invención es aplicable ventajosamente para la fabricación de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas con al menos un grupo polimerizable.

Si se generan compuestos polimerizables la reacción puede ser realizada preferentemente en presencia de estabilizadores de radicales. Los estabilizadores adecuados son conocidos por el especialista, se prefieren 4-metoxifenol (100-4000 ppm), 2,6-di-t-butilhidroquinon (50-1000 ppm), fenotiazina (10-500 ppm) o trifenilfosfito (50-1000 ppm).

ES 2 292 128 T3

Una ventaja de la reacción acorde a la invención es que, agregando un catalizador acorde a la invención, con el mismo tiempo de reacción o un tiempo menor, y al menos las mismas conversiones, y por lo demás bajo las mismas condiciones, la reacción puede reducirse al menos en 10°C, preferentemente en al menos 15 y especialmente preferido en al menos 20°C, en relación con la reacción no catalizada.

5

El tiempo de reacción varía mucho según cada sustrato y puede llevar entre 15 minutos hasta 12 horas, preferentemente 30 minutos a 10 horas, especialmente preferido entre 45 minutos y 8 horas y preferido sobre todo entre 1 a 7 horas.

10

La estequiometría en relación con el alcohol utilizado R^1OH , R^2OH y R^3OH , o las aminas R^1NH_2 , R^2NH_2 y R^3NH_2 alcanza en general, en relación con los grupos carbamato a convertir, 0,5-1,5 : 1 mol/mol, preferentemente 0,7-1,3 : 1, especialmente preferido 0,8 a 1,2: 1, preferido sobre todo 0,8 a 1,1: 1, en particular 0,9-1 :1 y especialmente 0,95-1,0 : 1 mol/mol.

15

La reacción puede realizarse en sustancia o en un solvente adecuado, es decir, en un solvente que no reaccione con un 1,3,5 triazina carbamato o urea. Estos pueden ser por ejemplo acetona, acetilacetona, éster acetilacético, etilacetato, butilacetato, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldin-butiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicoldi-n-butiléter, carbonato alquileo C1-C4, especialmente carbonato etileno, 1,2- o 1,3-Carbonato de propileno, THF, dioxan, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, n-metilpirrolidón, 1,3-dioxolan, iso-butil-metilcetona, etilmetilcetona, dietiléter, tert-butilmetiléter, tert-butiletaléter, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benzol, toluol, xilol, parafina, nafta, aceite mineral o fracciones de éter de petróleo.

20

La reacción se realiza preferentemente en sustancia.

25

Las conversiones que se logran con el procedimiento acorde a la invención, ascienden en general a al menos 40%, preferentemente a 50%, especialmente preferido a al menos 70 y preferido sobre todo a al menos 80%.

30

La reacción puede ser realizada bajo un gas o mezcla de gases inerte en las condiciones de reacción, por ejemplo, uno con un contenido de oxígeno inferior a 10, preferentemente inferior a 8, especialmente preferido inferior a 7 Vol%, se prefiere nitrógeno, argón, helio, mezclas de gases nobles con nitrógeno, dióxido o monóxido de carbono, se prefiere especialmente el nitrógeno.

35

En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, los alcoholes inferiores R^4OH , R^5OH y R^6OH , se separan de manera adecuada, por lo que el equilibrio de reacción que se produce se desplaza a favor del producto.

40

La separación del alcohol inferior R^4OH , R^5OH y R^6OH , puede, por ejemplo, realizarse mediante destilación, despojamiento (stripping), vacío, destilación azeotrópica, absorción, pervaporación y difusión a través de membranas.

Se prefiere la destilación, eventualmente en vacío, lo cual puede ser apoyado eventualmente por despojamiento con un gas inerte bajo las condiciones de reacción.

45

Para el despojamiento se lleva un gas o una mezcla de gases inerte bajo las condiciones de reacción, a través de la mezcla de reacción, por ejemplo, por perlado.

La absorción puede realizarse por ejemplo con tamices moleculares (tamaño de los poros por ejemplo el área de aproximadamente 3-10 angström). La difusión se puede realizar, por ejemplo, mediante membrana semipermeables.

50

La reacción puede realizarse, acorde a la invención, de modo continuo, discontinuo o semicontinuo, preferentemente de modo discontinuo o semicontinuo.

Se utiliza para ello por ejemplo el material inicial de la fórmula (II) y se lleva a la temperatura de reacción deseada.

55

Antes o después de alcanzar la temperatura de reacción deseada, se puede agregar el catalizador al menos parcialmente y se lo puede agregar con el alcohol/la amina R^1XH , R^2XH , R^3XH completamente, por partes o de modo continuo. En caso de que el catalizador aún no se haya agregado completamente, también puede ser agregado por partes.

60

Puede ser ventajoso aumentar la temperatura de reacción durante el proceso de la reacción, por ejemplo al menos 10°C, preferentemente al menos 15, y especialmente preferido 20°C en relación con al temperatura al inicio de la reacción.

65

El proceso de la reacción puede ser seguido, por ejemplo, observando la cantidad de alcohol liberado R^4OH , R^5OH y R^6OH , e interrumpiéndolo en la conversión deseada.

La reacción puede, por ejemplo, ser detenida mediante descenso de temperatura o mediante enfriado directo con un solvente.

ES 2 292 128 T3

Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en una caldera de reacción remezclada, que puede ser mezclada por ejemplo, mediante agitación, inyección, o mediante un circuito de bombeo.

5 La regulación de la temperatura puede realizarse o bien mediante las paredes del reactor o por un termocambiador que se encuentra en el circuito de bombeo.

Si el alcohol inferior R^4OH , R^5OH y R^6OH , se separan por destilación y/o despojamiento, entonces se puede colocar una columna de paquete o del plato en el reactor, para la cual alcanzan en general 2 a 10 pisos teóricos.

10 Para apoyar la separación del alcohol inferior se puede generar un ligero vacío, por ejemplo, la reacción puede ser llevada a cabo bajo una presión de 200 hPa hasta presión normal, preferentemente bajo 300 hPa hasta presión normal, especialmente preferido, bajo 500 hPa hasta presión normal, preferido sobre todo bajo 800 hPa hasta presión normal, y particularmente bajo presión normal.

15 Tras finalizada la reacción la mezcla de reacción puede ser sometida a un procedimiento de lavado o decoloración.

Para el lavado la mezcla de reacción se trata en un aparato de lavado con un líquido de lavado, por ejemplo, agua o una solución del 5-30%, preferentemente del 5-20, especialmente preferido del 5-15% de sal común, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato sódico o sulfato de amonio, preferentemente agua o una solución de sal común.

20 El lavado se puede realizar, por ejemplo, en un mezclador agitador o en otros artefactos convencionales, por ejemplo, en una columna o en un artefacto mezclador-sedimentador.

25 En caso de ser necesario la mezcla de reacción puede ser sometida a una decoloración, por ejemplo, mediante un tratamiento con carbón m activo u óxidos de metal, como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de boro, o sus mezclas, en cantidades de por ejemplo 0,1-50%, preferentemente 0,5 bis 25%, especialmente preferido 1-10% a temperaturas de por ejemplo 10 a 100°C, preferentemente 20 a 80°C y especialmente preferido, de 30 a 60°C.

30 Esto puede realizarse por adición del producto descolorante en polvo o granulado a la mezcla de reacción, y el posterior filtrado, por la conducción de la mezcla de reacción por una fuente de producto descolorante con forma de cualquier cuerpo moldeado adecuado.

35 Una ventaja de la presente invención consiste en que en la conducción catalizada, acorde a la invención, se hidrolizan menos grupos carbamato presentes en el producto inicial, $-COOR^4$, $-COOR^5$ o $-COOR^6$, que en las conducciones puramente térmicas, y con ello, al emplear 1,3,5-triazina-tris-carbamatos como producto inicial en la conducción catalizada acorde a la invención, se obtiene una menor proporción de 2-amino-1,3,5-triazina-4,6-biscarbamatos, que en la conducción térmica no catalizada. Estos 2-amino-1,3,5-triazina-4,6-bis-carbamatos tienden a la cristalización, y llevan por ello a la precipitación en el producto, y pueden provocar defectos ópticos, si los productos así contaminados son aplicados en un revestimiento con laca.

40 Los 1,3,5 triazina carbamatos obtenidos por el procedimiento acorde a la invención pueden ser utilizados para el revestimiento de diferentes sustratos como por ejemplo madera, contraplacado de madera, papel, cartón, cartulina, textiles, cuero, vellón, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales y metales recubiertos.

45 En la utilización en medios de revestimiento los 1,3,5 triazina carbamatos obtenidos acorde a la invención pueden ser utilizados sobre todo en capas base, carga, lacas de cubrición pigmentadas y lacas transparentes en el área del laqueado en la reparación de automóviles o de vehículos mayores. Dichos medios de revestimiento son especialmente adecuados para aplicaciones en las cuales se requieren una elevada seguridad de aplicación, resistencia a la corrosión atmosférica, óptica, resistencia a solventes, químicos y al agua, como es el caso de la reparación de automóviles o de vehículos mayores.

50 Los revestimientos pueden ser endurecidos térmicamente y/o, en caso de contener grupos polimerizables, por radiación actínica.

El endurecimiento del revestimiento por radiación actínica puede requerir la utilización de un fotoiniciador.

55 Para el endurecimiento térmico del revestimiento se añaden componentes poliol a la formulación, para provocar el reticulado.

Las indicaciones de ppm y porcentajes en la presente memoria se refieren, salvo indicación contraria, a porcentajes y ppm en peso.

60 Los siguientes ejemplos con comentarios de la invención pero no la restringen a estos ejemplos.

ES 2 292 128 T3

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

5 En 100 ml de n-butanol se disolvió 1 g de 2,4,6-tris(metilcarbamoil)-1,3,5-triazina y se agitó a 110°C.

Conversión tras 280 minutos: 78% 2,4,6-tris(metoxicarbamoil)-1,3,5-triazina. La conversión en 2,4,6-tris(metoxicarbamoil)-1,3,5-triazina fue determinada por HPLC.

10 Ejemplo 1

En un matraz con 4 cuellos de 250 ml, provisto de un puente de destilación y un refrigerante Liebig y agitador, se colocaron 40,5 g de n-butanol y se agregaron 0,5 ml de solución de acetato de cesio butanólico (2,5 mg/l).

15 Tras alcanzar la temperatura interna de 110°C se agregaron y disolvieron 2,50 g de 2,4,6-tris(metilcarbamoil)-1,3,5-triazina.

El metanol obtenido se destiló.

20 Conversión tras 280 minutos: 85% 2,4,6-tris(buticarbamoil)-1,3,5-triazina (HPCL).

Ejemplo comparativo 2

25 En un matraz con 4 cuellos de 250 ml, provisto de un puente de destilación y un refrigerante Liebig y agitador, se disolvieron 4,74 g de n-butilacetato 6,0 g de 2,4,6-tris(metilcarbamoil)-1,3,5-triazina, 6,97 g de 2-hidroxietilacrilato, 12,5 mg de 4-metoxifenol, 4 mg de 2,6-di-t-butil-p-cresol y 0,3 mg de fenotiazina y se llevaron a una temperatura interna de 110°C. El metanol obtenido se destiló.

30 Conversión tras 300 minutos: 25% del 2-hidroxietilacrilato, 4% 2,4,6-tris(2-etoxiacrilato-carbamoil)-1,3,5-triazina (HPLC).

Ejemplo 2

35 En un matraz con 4 cuellos de 250 ml, provisto de un puente de destilación y un refrigerante Liebig y agitador, se disolvieron 12,32 g n-butilacetato 6,0 g 2,4,6-tris(metilcarbamoil)-1,3,5-triazina, 6,97 g 2-hidroxietilacrilato, 12,5 mg 4-metoxifenol, 4 mg 2,6-di-t-butil-p-cresol y 0,3 mg fenotiazina, así como 0,96 g de acetato de cesio, y se llevaron a una temperatura interna de 110°C. El metanol obtenido se destiló.

40 Conversión tras 300 minutos: 50% del 2-hidroxietilacrilato, 17% 2,4,6-tris(2-etoxiacrilato-carbamoil)-1,3,5-triazina (HPLC).

Ejemplos 3-10

45 Se agitó durante cuatro horas a una temperatura del baño de 112°C una suspensión de 0,136 g p-metoxifenol, 0,045 g di-tert-butil-p-cresol, 0,003 g fenotiazina, 0,016 g laurato de dibutilestano (DBTL), 2,4,6-tris(alcoxycarbamoil)-1,3,5-triazina, diol y/o poliestérol así como hidroxietilacrilato (HEA) como indicado en la tabla en 30,0 ml de metilisobutilcetona (MIBK). Posteriormente la mezcla de reacción se destiló a una temperatura de baño de 52°C y un vacío de 750 mbar, durante dos horas. Se obtuvo una solución resinosa clara. Las cantidades molares aplicadas se extraerán de la tabla.

50 Pruebas de película

55 Mediante el agregado de metilisobutilcetona la solución de resina fue llevada a una viscosidad de aproximadamente 3,5 Pas, y mezclada con 4 por ciento del peso (en relación con el contenido de sólidos) 2-hidroxietil-2-metil-1-fenilpropano-1-on obteniendo un fotoiniciador (Darocur® 1173 de la empresa Ciba química especializada). La masa de revestimiento fue aplicada en el sustrato respectivo mediante una racleta de cámara, y secada durante 30 minutos a 60°C para eliminar el solvente.

60 El revestimiento fue endurecido térmicamente mediante un templado de treinta minutos o iluminado bajo una lámpara de vapor de mercurio a alta presión (potencia: 120 W/cm) con una distancia del sustrato respecto de la cámara de 12 cm y una velocidad de banda de 10 m/min a una temperatura aproximada de 100°C, o bien primero iluminado y luego endurecido térmicamente.

65 La dureza pendular (PD) fue determinada acorde a DIN 53157 y es una medida para la dureza del revestimiento. La indicación se efectúa en segundos hasta la detención del péndulo (s). Valores más altos significan mayor dureza. Las películas para la determinación de la dureza pendular fueron aplicadas mediante una racleta de cámara sobre vidrio. El espesor de la dureza alcanzó los 100 Pm.

ES 2 292 128 T3

El índice de embutición (ET) fue determinado acorde a DIN 53156 y es una medida para la flexibilidad y elasticidad. La indicación se efectúa en milímetros. Valores más altos significan mayor flexibilidad. Las películas para la determinación de la dureza pendular fueron aplicadas mediante una racleta de cámara sobre chapa. El espesor de la dureza alcanzó los 50 Pm.

TABLA 1

Ejempl o	2,4,6- Tris(alcoxicarbamoil)- 1,3,5- triazina (mol)	HEA (mol)	Diol (mol)	endurecimiento	PD (s)	ET (mm)
3	0,4 ¹⁾	1,2	0,2 A	térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	8 10 39	9,8 9,9 9,8
4	0,2 ¹⁾	0,6	0,05 A	térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	17 21 76	9,8 9,8 9,4
5	0,1 ¹⁾	0,6		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	54 36 17 0	9,7 7,2 7,3
6	0,1 ¹⁾	0,3		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	46 20 0 23 5	5,1 1,2 2,1
7	0,1 ²⁾	0,3		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	60 83 18 2	9,8 6,1 1,1
8	0,4 ²⁾	1,2		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	12 6 15 3 23 5	5,1 1,1 3,8
9	0,4 ²⁾	1,2		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	22 1 16 1 24 2	3,5 2,3 2,1
10	0,1 ²⁾	0,3		térmico fotoquímico Fotoquímico térmico	66 12 9 21 0	4,5 1,1 1,1
1) 2,4,6-tris(metoxicarbamoil)-1,3,5-triazina 2) 2,4,6-tris(metoxi/butoxi-carbamoil)-1,3,5- triazina (relación molar metil:butil=60:40) A poliéster de 1 mol ácido adípico, 1 mol ácido isoftálico y 2 mol 1,6-hexandiol, masa molar aproximada 1000 g/mol B 1,4-butandiol.						

ES 2 292 128 T3

Los ejemplos muestran que un endurecimiento completo se logra sólo a partir de la combinación de reticulado térmico y fotoquímico. De este modo se obtienen revestimientos extraordinariamente duros con los compuestos acordes a la invención.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

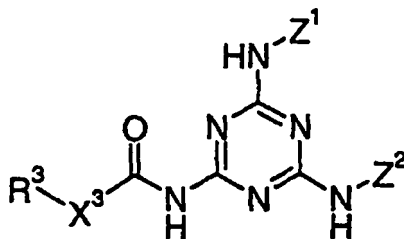
55

60

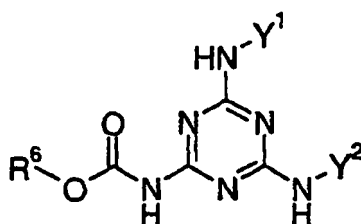
65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de 1,3,5 triazina carbamatos de la fórmula (I),



de 1,3,5 triazina carbamatos de la fórmula (II),



en la cual

Y^1 y Z^1 son ambos o bien hidrógeno o Y^1 es un grupo de la fórmula $(CO)-O-R^4$ y Z^1 un grupo de la fórmula $(CO)-X^1-R^1$,

Y^2 y Z^2 son o bien ambos hidrógeno o Y^2 es un grupo de la fórmula $(CO)-O-R^5$ y Z^2 un grupo de la fórmula $(CO)-X^2-R^2$,

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, respectivamente independientes entre sí, el resto de un alcohol o una amina, y

X^1 , X^2 y X^3 son, respectivamente independientes entre sí, oxígeno o nitrógeno insustituido (NH),

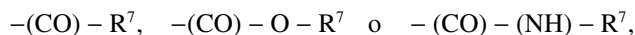
caracterizado porque

la reacción se realiza con una temperatura de 40 hasta 120°C y

en presencia de al menos un catalizador, seleccionado de un grupo que abarca compuestos de estaño, sales de cesio, carbonatos (de hidrógeno) de metales alcalinos y aminas terciarias.

2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura asciende a entre 60 y 110°C.

3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los radicales R^1 , R^2 y R^3 son, independientes entre sí, un alquilo C_1-C_{18} , un alquilo C_2-C_{18} eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, o un alqueno C_2-C_{18} , un arilo C_6-C_{12} , un cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco o seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, asimismo los radicales nombrados pueden ser reemplazados respectivamente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos, o son radicales



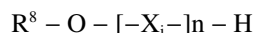
en los cuales

R^7 puede ser un alquilo C_1-C_{18} , un alquilo C_2-C_{18} , eventualmente interrumpido por uno o múltiples átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o múltiples grupo o grupos imino sustituidos o no sustituidos, o puede ser un alqueno C_2-C_{18} , un arilo C_6-C_{12} , un cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco o seis miembros que presenta átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, asimismo los radicales nombrados pueden ser reemplazados respectivamente por arilo, alquilo, ariloxilo, alquiloxilo, heteroátomos y/o heterociclos.

4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH , o las aminas R^1NH_2 , R^2NH_2 y R^3NH_2 , presentan una diferencia en el punto de ebullición de al menos 20°C frente al alcohol de mayor punto de ebullición R^4OH , R^5OH y R^6OH .

ES 2 292 128 T3

5. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH se trata de un monoool alcoxilado de la fórmula



en el cual

R^8 puede ser un alquilo C_{18} ,

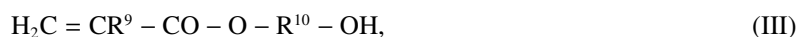
N es un número positivo entero entre 1 y 50, y

Cada X_i para $i = 1$ hasta n puede ser seleccionado independientemente entre sí del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$,

en los cuales Ph representa a fenilo y Vin a vinilo.

6. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH se trata de un monoool, que porta al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxilo.

7. Procedimiento acorde a la reivindicación 6, **caracterizado** porque en el caso de los compuestos que portan al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxilo se trata de fórmulas



ó



En las cuales R^9 representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno,

R^{10} representa un radical alquileo C_2-C_{18} bivalente lineal o ramificado,

X_i tiene el mismo significado que la explicitada en la reivindicación 5, y

k es un número positivo entero entre 1 y 20.

8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH fue seleccionado entre polieteroles o poliesteroles con la condición de que al mismo tiempo al menos uno de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH sea un monoool con al menos un grupo polimerizable y exactamente un grupo hidroxilo.

9. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los alcoholes inferiores R^4OH , R^5OH y R^6OH son separados por destilación de la mezcla de reacción.

10. La utilización de 1,3,5 triazina carbamatos y ureas, preparadas acorde a un procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en el revestimiento de sustratos, seleccionados de un grupo que abarca madera, contraplacado de madera, papel, cartón, cartulina, textiles, cuero, vellón, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales y metales recubiertos.