



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 205**

51 Int. Cl.:
C07D 251/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716560 .7**

96 Fecha de presentación : **08.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1740554**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Derivados de triazina con funcionalidad carbamato.**

30 Prioridad: **14.04.2004 DE 10 2004 018 543**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Wagner, Eva;**
Schwalm, Reinhold;
Schneider, Jörg;
Erhardt, Rainer;
Jokisch, Carl y
Rink, Heinz-Peter

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

ES 2 317 205 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

Derivados de triazina con funcionalidad carbamato.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de triazina con funcionalidad carbamato, a procedimientos para la preparación de los mismos y a su uso.

La solicitud de Patente alemana con referencia de presentación DE 102 57 094.9 describe un procedimiento catalizado enzimáticamente para preparar ésteres (met)acrílicos con funcionalidad carbamato.

No se describen allí triazinas como una sub-estructura.

La WO 87/00851 describe composiciones de revestimiento que comprenden mezclas de compuestos que tienen una estructura de carbamato y un polímero orgánico reticulante que contiene una multiplicidad de grupos hidroxilo y/o carbamato reactivos, tales como, por ejemplo, resinas amínicas y resinas amínicas metiloladas y diisocianatos o diisocianatos bloqueados.

No se describen carbamatos polifuncionales ni tampoco carbamatos unidos a melamina.

En EP 604922 A1 y US 4939213 se describen sistemas de revestimiento que comprenden 2,4,6-tris-(alcoxi-carbonilamino)-1,3,5-triazina como reticulante. Estos compuestos exhiben grupos alquilo terminales, pero no grupos carbamato con una mitad nitrógeno terminal.

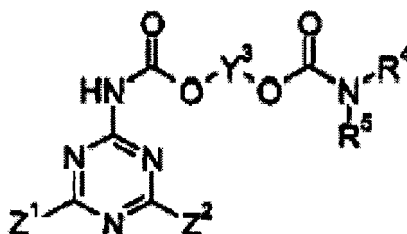
Los sistemas de revestimiento así obtenidos carecen todavía de dureza y flexibilidad suficientes.

La EP 622387 A1 describe compuestos que comprenden un núcleo de anillo cianúrico, tales como isocianuratos, sustituido con grupos carbamato N-terminales. Los revestimientos obtenidos con estos compuestos exhiben una resistencia mejorada al ataque químico.

Sin embargo, los sistemas de revestimiento así obtenidos carecen todavía de dureza y flexibilidad suficientes.

Un objeto de la presente invención consistió en proporcionar nuevos reticulantes para ligantes formadores de película y obtener ligantes con propiedades mejoradas.

Este objeto ha sido conseguido por medio de derivados de 1,3,5-triazina con funcionalidad carbamato (F) de fórmula (I)



en donde

Z¹ es -NH₂, -NH-COO¹, -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷ o -NCO,

Z² es -NH₂, -NH-COO², -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹ o -NCO,

Y¹, Y² e Y³ independientemente entre sí son alquilenos C₂-C₂₀, cicloalquilenos C₅-C₁₂ o son alquilenos C₂-C₂₀ que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y por uno o más grupos imino sustituidos o insustituidos y/o por uno o más grupos cicloalquilo, -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O,

siendo posible que los radicales indicados estén sustituidos en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ que está ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o insustituidos,

o son alquilo C₂-C₁₈, alquilenos C₂-C₁₈, arilo C₆-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ o un heterociclo de 5 o 6 miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, siendo posible que los radicales indicados estén sustituidos en

ES 2 317 205 T3

cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, y R^4 y R^5 o R^6 y R^7 o R^8 y R^9 pueden también formar juntos un anillo, o son un grupo de fórmula $-[X_i]_k-H$,

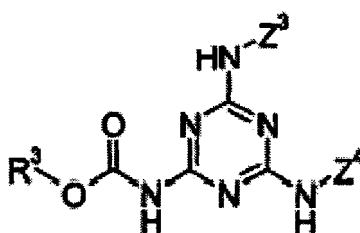
R^1 y R^2 independientemente entre sí son alquilo C_1 a C_4 ,

k es un número de 1 a 50 y

X_i para cada $i = 1$ a k se pueden seleccionar independientemente entre sí del grupo consistente en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-N(H)-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-N(H)-$, $-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH(NHCHO)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, en donde Ph es fenilo y Vin es vinilo.

La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de derivados de 1,3,5-triazina (F) de fórmula (I) mediante

c) reacción de un alcohol (C) que contiene grupos uretano con al menos un carbamato de 1,3,5-triazina (D) de fórmula (II)



en donde

Z^3 es $-NH_2$ o $-NH-COOR^1$,

Z^4 es $-NH_2$ o $-NH-COOR^2$,

R^1 y R^2 se definen como anteriormente y

R^3 es alquilo C_1 a C_4 , seguido por

d) purificación, si resulta adecuado, de la mezcla de reacción de c).

La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de compuestos F de fórmula (I) que contienen grupos isocianato y en donde al menos uno de los grupos Z^1 y Z^2 es un grupo isocianato ($-NCO$) por reacción de un alcohol (C) que contiene grupos uretano con 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina.

Los grupos uretano para los fines de esta descripción son unidades estructurales O-sustituidas y N-insustituidas, monosustituidas o disustituidas de fórmula $>N-C(=O)-O-$.

Los alcoholes (C) que contienen grupos uretano son compuestos que contienen al menos un grupo uretano, preferentemente 1 a 10, más preferentemente 1 a 5, muy preferentemente 1 o 2 y en particular un grupo uretano y también al menos un grupo hidroxilo ($-OH$), preferentemente 1 a 10, más preferentemente 1 a 6, muy preferentemente 1 a 3, en particular 1 o 2 y especialmente un grupo hidroxilo.

Los alcoholes (C) preferidos que contienen grupos uretano tienen un peso molar medio de 105 a 800.000 g/mol, preferentemente 120 a 25.000, más preferentemente 200 a 5.000 y muy preferentemente 400 a 4.500 g/mol.

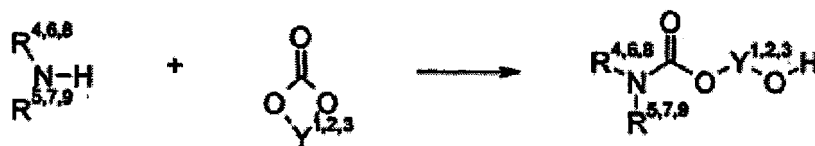
Alcoholes particularmente preferidos (C) que contienen grupos uretano son aquellos que pueden obtenerse por

a) reacción de una amina (A) con un carbonato (B) y

b) purificación, si resulta adecuado, de la mezcla de reacción obtenible según a).

Las aminas en este contexto son amoníaco, aminas primarias o secundarias; los carbonatos son carbonatos O,O' -disustituidos, cíclicos o de cadena abierta que contienen la unidad estructural $-O-C(=O)-O-$.

Alcoholes (C) especialmente preferidos que contienen grupos uretano son aquellos obtenibles mediante reacción de acuerdo con la fórmula (III)



en donde

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, Y^1, Y^2$ e Y^3 se definen como anteriormente.

Preferentemente al menos uno de los dos radicales Z^1 y Z^2 se eligen del grupo consistente en

Z^1 -NH-COOR¹, -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷ y -NCO, y

Z^2 -NH-COOR², -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹ y -NCO;

más preferentemente al menos uno de los dos radicales Z^1 y Z^2 se eligen del grupo consistente en

Z^1 -NH-COOR¹ y -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷, y

Z^2 -NH-COOR² y -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹;

muy preferentemente al menos uno de los radicales Z^1 y Z^2 es

Z^1 -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷, o

Z^2 -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹;

y en particular ambos radicales son

Z^1 -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷ y

Z^2 -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹.

Con preferencia R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y R^9 independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₆ o un grupo de fórmula $-[X_i]_k-H$, y muy preferentemente son hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o un grupo de fórmula $-[X_i]_k-H$. En particular uno de los radicales R^4 y R^5 o R^6 y R^7 o R^8 y R^9 respectivamente es hidrógeno y el otro alquilo C₁-C₄ o un grupo de fórmula $-[X_i]_k-H$, y en particular son en cada caso ambos hidrógeno.

Y^1, Y^2 e Y^3 , independientemente entre sí, son con preferencia alquileno C₂-C₁₀, más preferentemente alquileno C₂-C₆, muy preferentemente alquileno C₂-C₄, en particular alquileno C₂-C₃ y especialmente alquileno C₂, siendo posible que los radicales indicados estén sustituidos en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

Con preferencia, k es 1 a 30, más preferentemente 1 a 20, muy preferentemente 1 a 10 y en particular 1 a 5.

X_i preferidos son -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-N(H)-, -CH₂-CH₂-CH₂-N(H)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NHCHO)-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, teniendo una preferencia particular -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-N(H)-, -CH₂-CH₂-CH₂-N(H)-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y teniendo una preferencia muy particular -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-.

Ejemplos de R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y/o R^9 son hidrógeno, alquilo C₁ a C₄, que en esta descripción representa metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclo-dodecilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 1-hidroxipropilo, 5-hidroxi-3-oxapentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxaoctilo o 11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecilo.

Ejemplos de Y^1, Y^2 y/o Y^3 son 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1-hidroximetil-1,2-etileno, 2-hidroxi-1,3-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno y 2,2-dimetil-1,4-butileno, o



o 1,2-, 1,3- o 1,4- ciclohexileno, con preferencia 1,2-metileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, en particular preferentemente 1,2-etileno y 1,2-propileno y muy particularmente con preferencia 1,2-etileno.

R^1 , R^2 y R^3 son en cada caso independientemente entre sí metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo; con preferencia metilo, etilo y n-butilo, especialmente con preferencia metilo y n-butilo y muy particularmente con preferencia metilo.

Los radicales R^1 , R^2 y R^3 pueden ser idénticos o diferentes; con preferencia no comprenden más de dos radicales diferentes.

Ejemplos de aminas (A) son amoniaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, iso-propilamina, diisopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, terc-butilamina, monoetanolamina, dietanolamina, propanolamina, dipropanolamina, piperidina, piperacina, pirrolidina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, anilina, etilendiamina, dietilene-triamina, trietilenetetramina, tetraetilenpentamina y polietileniminas que tienen un peso molecular medio en peso M_w de 200 a 25.000 g/mol, preferentemente de 400 a 8.000, más preferentemente de 750 a 5.000 y muy preferentemente de 800 a 3.000 g/mol.

Otras aminas (A) pueden ser, por ejemplo, poliacrilonitrilos hidrogenados, polímeros de cadena lineal, ramificados o dendríticos que contienen funciones amino, o poli-N-vinilformamidas al menos parcialmente hidrolizadas.

Los polímeros de cadena lineal que contienen funciones amino son, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, óxidos de polialquileno mixtos, poli-1,3-propanodiolos, poli-THF o polioles o monooles alcoxilados en donde al menos un grupo hidroxilo terminal ha sido reemplazado por un grupo amino, y también poliisobutenos amino-funcionalizados, en cada caso teniendo un peso molecular medio en peso M_w de 200 a 25.000 g/mol, preferentemente 400 a 8.000, más preferentemente 750 a 5.000 y muy preferentemente 800 a 3.000 g/mol. Ejemplos de los mismos son Jeffamines® de Huntsman Corp., Houston.

Polímeros ramificados que contienen funciones amino se describen, por ejemplo, en WO 93/14147, p. 2, línea 3-p. 6, línea 14, describiéndose la preparación de los mismos en la misma descripción y también en WO 95/02008 y WO 97/23514, o polímeros ramificados del tipo cuya preparación se describe en WO 95/20619, y también los polímeros en bloque de polietilenglicol/polietilenimina descritos en Biomacromolecules, 2002, 3, 926.-936.

Polímeros ramificados preferidos son, por ejemplo, los dendrímeros obtenibles a partir de 1,4-diaminobutano, alternando la adición de Michael de acrilonitrilo y la hidrogenación del grupo nitrilo, siendo dichos dendrímeros de la primera generación (Astramol® Am-4, from DSM, Netherlands, CAS No. [120239-63-6]), de la segunda generación (Astramol® Am-8, from DSM, Netherlands, CAS No. [154487-83-9]), de la tercera generación (Astramol® Am-16, CAS No. [154487-85-1]), de la cuarta generación (Astramol® Am-32, CAS No. [163611-04-9]) o de la quinta generación (Astramol® Am-64, CAS No. [163611-05-0]).

Poli-N-vinilformamidas al menos parcialmente hidrolizadas se describen, por ejemplo, en EP B1 71 050, p.1, línea 31 a p.4, línea 54. Se da preferencia a las poli-N-vinilformamidas hidrolizadas que tienen un valor K (de acuerdo con Fikentscher, medido en una solución acuosa de cloruro sódico al 0,5% en peso a 25°C) comprendido entre 10 y 110, siendo valores de K particularmente preferidos aquellos comprendidos entre 30 y 80, y que tienen un grado de disociación (grado de hidrólisis del grupo formilo) de 10 a 100 moles%, con preferencia 10 a 80, más preferentemente 20 a 60 y muy preferentemente 30 a 50 moles%. Entre las aminas antes indicadas, se da preferencia a las aminas primarias y amoniaco y particularmente al amoniaco como amina.

Ejemplos de carbonatos (B) son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-propileno y carbonato de 1,2-propileno. Se da preferencia a carbonato de dimetilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-propileno y carbonato de 1,2-propileno y particularmente a carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-propileno y carbonato de 1,2-propileno.

La reacción de una amina (A) con un carbonato (B) es convencional, habiendo sido dada a conocer, por ejemplo, en US 4.820.830, col. 4, línea 44 a col. 5, línea 9, y no constituye limitación alguna.

Normalmente, la amina (A) y el carbonato (B) se hacen reaccionar entre sí en una relación estequiométrica de 0,7 a 1,2 moles de amina:1 mol de carbonato, con preferencia 0,8-1,2:1, más preferentemente 0,9-1,1:1, muy preferentemente 0,95-1,1:1 y en particular 1:1 mol/mol.

La reacción tiene lugar en general a una temperatura de 0 a 120°C, en particular de 20 a 100°C, muy preferentemente de 30 a 80°C y con una preferencia muy particular de 40 a 80°C.

ES 2 317 205 T3

La reacción se efectúa generalmente en el plazo de 12 horas, preferentemente en el plazo de 15 minutos a 10 horas, más preferentemente en el plazo de 30 minutos a 8 horas, muy preferentemente en el plazo de 45 minutos a 6 horas y en particular en el plazo de 1 a 4 horas.

5 La reacción se puede efectuar sin disolvente o en presencia de un disolvente, siendo ejemplos los alcoholes, éteres, cetonas, hidrocarburos o agua. Preferentemente se efectúa sin disolvente.

La mezcla de reacción obtenible según a) se puede purificar, si se desea, en otra etapa b), por medio, por ejemplo, de filtración, destilación, rectificación, cromatografía, tratamiento con intercambiador iónico, adsorbente, lavado neutro, 10 ácido y/o alcalino, agotamiento o cristalización.

Una modalidad preferida de la presente invención proporciona derivados de 1,3,5-triazina con funcionalidad carbamato obtenibles mediante

- 15 a) reacción de una amina primaria o, más preferentemente, amoníaco con un carbonato (B) a una temperatura de 0 a 120°C, si es adecuado bajo presión superatmosférica,
- b) purificación, si resulta adecuado, de la mezcla de reacción obtenible según a),
- 20 c) reacción de la mezcla de reacción de a) o b) con al menos un carbamato de 1,3,5-triazina (D) o 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina y
- d) purificación, si resulta adecuado, de la mezcla de reacción de c).

25 En la etapa c), la reacción del alcohol (C) que contiene grupos uretano con al menos un derivado de 1,3,5-triazina (D) o 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina tiene lugar, si resulta adecuado, en presencia de un catalizador (E).

Compuestos (C) particularmente preferidos son carbamato de 2-hidroxietilo (éster de 2-hidroxietilo de ácido carbámico), carbamato de 2-hidroxipropilo, carbamato de 2-hidroxi-1-metiletilo y carbamato de 3-hidroxipropilo.

30 Carbamatos de 1,3,5-triazina (D) preferidos son los carbamatos de metil-1,3,5-triazina, carbamatos de etil-1,3,5-triazina, carbamatos de n-butil-1,3,5-triazina o carbamatos mixtos de metil/n-butil-1,3,5-triazina.

35 Los compuestos (F) de fórmula (I) se pueden preparar mediante una reacción puramente térmica o, preferentemente, mediante una reacción catalizada, catalizada con al menos un catalizador (E), de compuestos (D) con alcoholes (C) que contienen grupos uretano.

40 En el caso del régimen de reacción térmica, la reacción se efectúa a una temperatura de hasta 140°C, preferentemente hasta 130°C.

Dado que la temperatura en el procedimiento catalizado es menor que en el caso de la preparación puramente térmica, en el primer procedimiento es posible en general obtener índices de color más favorables.

45 Los radicales R^1-R^3 en los compuestos (D) de fórmula (III) se derivan en cada caso, independientemente entre sí, de alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH que tienen un punto de ebullición bajo presión atmosférica de 120°C o menos, preferentemente de 100°C o menos, más preferentemente de 80°C o menos y muy preferentemente de 70°C o menos.

50 Tienen una preferencia particular en el procedimiento de la invención aquellos alcoholes (C) que contienen grupos uretano, de los cuales el alcohol de más bajo punto de ebullición (C) exhibe una diferencia de punto de ebullición de al menos 20°C, preferentemente al menos 40°C y más preferentemente al menos 60°C por encima del alcohol de más alto punto de ebullición de los alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH .

55 En el caso del régimen de reacción catalizada, el catalizador (E) de acuerdo con la invención se elige preferentemente del grupo consistente en compuestos de estaño, compuestos de cesio, carbonatos de metales alcalinos y aminas terciarias. Se podría contemplar además el uso, como catalizadores, de alcóxidos (siendo ejemplos los alcóxidos de sodio o potasio de alcoholes alquílicos C_1-C_4 , preferentemente metóxido y etóxido de sodio y potasio), hidróxidos ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, por ejemplo), carboxilatos (sales de sodio o potasio de ácidos alquil(C_1-C_4)carboxílicos o $ClCH_2COONa$, por ejemplo), óxidos (CaO , MgO , ZnO , Ti_2O_3 , PbO , por ejemplo), fosfinas (por ejemplo, PPh_3), sales de zinc ($ZnCl_2$) e intercambiadores iónicos (intercambiadores aniónicos fuerte o débilmente alcalinos, tal como 60 DOWEX® MAS-1).

Los compuestos de estaño abarcan todos los compuestos organometálicos de estaño, preferentemente n-octanoato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño(II), laurato de estaño(II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño, más 65 preferentemente n-octanoato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño(II), laurato de estaño(II), óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, muy preferentemente óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y en particular dilaurato de dibutilestaño.

ES 2 317 205 T3

Sin embargo, los compuestos de estaño son objetables toxicológicamente y, por tanto, menos preferidos de acuerdo con la invención, especialmente cuando los mismos permanecen en la mezcla de reacción. Por el contrario, las sales de cesio y los carbonatos de metales alcalinos no son objetables.

5 Sales de cesio preferidas son aquellas que contienen los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , 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^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_mH_{2m+1})^-$, $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-3}O_2)^-$, y $(C_{m+1}-H_{2m-2}O_4)^{2-}$, en donde m representa un número de 1 a 20.

10 Tienen particular preferencia los carboxilatos de cesio en donde el anión corresponde a las fórmulas $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ y $(C_{m+1}-H_{2m-2}O_4)^{2-}$ en donde m es de 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferidas contienen aniones monocarboxilato de fórmula general $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ en donde m representa un número de 1 a 20. Se pueden mencionar particularmente en este contexto: formato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato; de manera muy particular el acetato de cesio.

15 Las sales de cesio se pueden añadir al lote en forma sólida o en forma disuelta. Disolventes adecuados incluyen disolventes apróticos y disolventes próticos, polares. Son adecuados particularmente, además del agua, los alcoholes; los polioles son especialmente adecuados, tal como etano-, propano- o butano-dioles y glicoléteres, por ejemplo.

20 Con el fin de mejorar la solubilidad de las sales de cesio en el medio de reacción, las mismas se pueden emplear, si es adecuado, con catalizadores de transferencia de fase. Ejemplos de catalizadores de transferencia de fase adecuados incluyen los éteres corona tal como 18-corona-6 o sales de tetraalquilamonio tal como bromuro de tetrabutilamonio.

25 Los carbonatos de metales alcalinos son, por ejemplo, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 y también los bicarbonatos $LiHCO_3$, $NaHCO_3$ y $KHCO_3$, teniendo preferencia Na_2CO_3 y K_2CO_3 y en particular K_2CO_3 .

30 Las aminas terciarias son, por ejemplo, trioctilamina, tridodecilamina, tribencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 1-metilpirrol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, picolina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, N-metilimidazol, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Catalizadores preferidos son las sales de cesio y carbonatos de metales alcalinos, en particular preferentemente las sales de cesio.

35 El catalizador se emplea normalmente en cantidades de 0,001 a 0,3 moles%, con preferencia 0,005 a 0,25 moles%, más preferentemente 0,01 a 0,2 moles% y muy preferentemente 0,02 a 0,1 moles%, basado en el compuesto de partida (D).

40 La reacción se efectúa de acuerdo con la invención a una temperatura de al menos 40°C, preferentemente al menos 50°C, más preferentemente al menos 60°C y muy preferentemente al menos 70°C.

La temperatura de reacción se encuentra preferentemente por encima de la temperatura de ebullición del alcohol R^1OH , R^2OH o R^3OH que ha de ser separado.

45 En el caso de la versión puramente térmica, el límite de temperatura superior generalmente no es mayor de 120°C, preferentemente no mayor de 110°C.

50 Una ventaja de la reacción catalizada es que, debido a la adición del catalizador, para el mismo tiempo de reacción o tiempo de reacción más corto y para al menos velocidades de conversión iguales, bajo condiciones por otro lado idénticas, se puede disminuir en al menos 10°C, preferentemente al menos 15°C y más preferentemente al menos 20°C en comparación con la reacción sin catalizar.

55 El tiempo de reacción varía de acuerdo con el sustrato y puede ser de 15 minutos a 12 horas, preferentemente 30 minutos a 10 horas, más preferentemente 45 minutos a 8 horas y muy preferentemente 1 a 7 horas.

La estequiometría en términos del alcohol (C) empleado con respecto a los grupos carbamato que han de convertirse en (D) es en general de 0,5-1,5:1 mol/mol, preferentemente 0,7-1,3:1, más preferentemente 0,8-1,2:1, muy preferentemente 0,8-1,1:1, en particular 0,9-1:1 y especialmente 0,95-1,0:1 mol/mol.

60 Dependiendo de la estequiometría elegida entre (C) y (D) la mezcla de reacción contiene diferentes fracciones de derivados de 1,3,5-triazina de fórmula (I), en donde preferentemente al menos uno de los grupos Z^1 y Z^2 y más preferentemente ambos grupos Z^1 y Z^2 son $-NH-COO-Y^1-O-CO-NR^6R^7$ o/y $-NH-COO-Y^2-O-CO-NR^8R^9$.

65 La reacción puede tener lugar en masa o en un disolvente adecuado, es decir, un disolvente que no reacciona con un carbamato de 1,3,5-triazina o 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina. Ejemplos posibles de dichos alcoholes incluyen acetona, acetalcetona, acetoacetato de etilo, acetato de etilo, acetato de butilo, dimetiléter de etilenglicol, dietiléter de etilenglicol, di-n-butiléter de etilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, di-n-butiléter de dietilenglicol, carbonatos de alquileo C_1-C_4 , especialmente carbonato de propileno, THF, dioxano; dimetilforma-

ES 2 317 205 T3

mida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, 1,3-dioxolano, iso-butilmetilcetona, etilmetilcetona, dietiléter, terc-butilmetiléter, terc-butiletiléter, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, parafinas, nafta, aceite mineral o fracciones de éteres de petróleo.

5 Preferentemente, la reacción se efectúa en masa.

Las velocidades de conversión conseguidas con el procedimiento indicado son generalmente de al menos 20%, preferentemente al menos 30%, más preferentemente al menos 40% y muy preferentemente al menos 60%.

10 La reacción se puede efectuar en un gas o mezclas de gases que sean inertes bajo las condiciones de reacción, citándose como ejemplos aquellos que tienen un contenido en oxígeno menor de 10%, preferentemente menor de 8% y más preferentemente menor de 7% en volumen, teniendo preferencia el nitrógeno, argón, helio, mezclas de nitrógeno/gas noble, dióxido de carbono o monóxido de carbono y en particular nitrógeno.

15 En una modalidad preferida del procedimiento de la invención, los alcoholes inferiores liberados R^1OH , R^2OH y R^3OH se separan adecuadamente, como resultado de lo cual el equilibrio de reacción que se establece cambia en favor del producto.

20 El alcohol inferior R^1OH , R^2OH o R^3OH se puede separar, por ejemplo, por destilación, agotamiento, a presión reducida, separación azeotrópica, adsorción, pervaporización y membranas por vía de difusión.

Se da preferencia a la separación por destilación bajo presión reducida, si es adecuado, lo cual se puede asistir, si resulta adecuado, por agotamiento con un gas que sea inerte bajo las condiciones de reacción.

25 Para los fines de llevar a cabo la separación por agotamiento, se pasa a través de la mezcla de reacción, mediante burbujeo, por ejemplo, un gas o mezcla de gases que sean inertes bajo las condiciones de reacción. La adsorción puede tener lugar, por ejemplo, por tamices moleculares (con un tamaño de poro, por ejemplo, del orden de 3-10 angströms aproximadamente). La difusión puede tener lugar, por ejemplo, con ayuda de membranas semipermeables adecuadas.

30 La reacción puede tener lugar de acuerdo con la inversión de forma continua, discontinua o semi-discontinua, preferentemente mediante reacciones discontinuas o semi-discontinuas.

35 Para esta finalidad, en general, el material de partida de fórmula (D) se introduce como una carga inicial y se lleva a la temperatura de reacción deseada.

40 Antes o después de alcanzar la temperatura de reacción deseada, si se desea, se puede añadir el catalizador (E), al menos en parte, y se puede añadir el alcohol (C) en su totalidad, en porciones o de forma continua. Si el catalizador todavía no se ha añadido de forma completa, también se puede añadir posteriormente en porciones.

Puede ser conveniente subir la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción en al menos 10°C, por ejemplo, preferentemente en al menos 15°C y más preferentemente en al menos 20°C, en comparación con la temperatura al inicio de la reacción.

45 El transcurso de la reacción puede ser controlado, por ejemplo, controlando la cantidad de alcohol R^1OH , R^2OH y R^3OH liberado y terminando la reacción en la conversión deseada.

La reacción se puede detener, por ejemplo, enfriando el sistema o enfriando directamente con un disolvente.

50 La reacción se efectúa preferentemente en un tanque de reacción con retro-mezcla, en donde la operación de mezcla se puede efectuar, por ejemplo, mediante agitación, introducción a través de boquillas o por medio de una circulación bombeada.

55 El ajuste de la temperatura puede tener lugar bien por medio de las paredes del reactor o bien por medio de un intercambiador de calor que está situado dentro de la circulación bombeada.

60 Si el alcohol inferior R^1OH , R^2OH o R^3OH liberado se separa por destilación y/o agotamiento, entonces se puede montar en el reactor una columna rellena o una columna de platos, para la cual son en general suficientes de 2 a 10 platos teóricos.

65 Para facilitar la separación del alcohol inferior es posible aplicar un ligero vacío; por ejemplo, la reacción se puede efectuar a una presión desde 200 hPa a la presión atmosférica, preferentemente desde 300 hPa a la presión atmosférica, más preferentemente desde 500 hPa a la presión atmosférica, muy preferentemente desde 800 hPa a la presión atmosférica, y en particular a presión atmosférica.

El término de la reacción puede venir seguido por lavado y/o decoloración de la mezcla de reacción en la etapa c).

ES 2 317 205 T3

Para el lavado, la mezcla de reacción se trata en un lavador con un líquido de lavado, tal como agua o una solución al 5-30%, preferentemente 5-20%, más preferentemente 5-15% en peso de cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato sódico o sulfato amónico, preferentemente agua o una solución de cloruro sódico.

5 El lavado se puede efectuar, por ejemplo, en un tanque agitado o en otro aparato convencional, tal como en una columna o un aparato mezclador/decantador.

Si es necesario, la mezcla de reacción puede ser decolorada por tratamiento, por ejemplo, con carbón activo u óxidos metálicos, tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de 0,1-50% en peso por ejemplo, preferentemente 0,5 a 25% en peso y más preferentemente 1-10% en peso, a temperaturas, por ejemplo, de 10 a 100°C, preferentemente 20 a 80°C y más preferentemente 30 a 60°C.

15 Esta operación se puede efectuar añadiendo polvo o gránulos de agente decolorizante a la mezcla de reacción, seguido por filtración, o bien pasando la mezcla de reacción sobre un lecho del agente decolorizante en forma de cualquier configuración deseada adecuada.

En general, la composición de la mezcla de reacción obtenible bajo las condiciones de reacción indicadas es como sigue:

- 20 - compuestos de fórmula (I) en donde uno de los grupos Z^1 y Z^2 es $-\text{NH}-\text{COO}-Y^1-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^6\text{R}^7$ o $-\text{NH}-\text{COO}-Y^2-\text{OCO}-\text{NR}^8\text{R}^9$: 5-80% en peso,
- 25 - compuestos de fórmula (I) en donde uno de los grupos Z^1 y Z^2 es $-\text{NH}-\text{COO}-Y^1-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^6\text{R}^7$ o $-\text{NH}-\text{COO}-Y^2-\text{OCO}-\text{NR}^8\text{R}^9$: 10-60% en peso,
- compuestos de fórmula (I) en donde uno de los grupos Z^1 y Z^2 no son $-\text{NH}-\text{COO}-Y^1-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^6\text{R}^7$ o $-\text{NH}-\text{COO}-Y^2-\text{OCO}-\text{NR}^8\text{R}^9$: 10-40% en peso,
- 30 - compuestos de fórmula (II): 0-20% en peso,
- alcohol (C) conteniendo grupos uretano: 0-10% en peso,
- si es adecuado, trazas de alcoholes R^1OH , R^2OH y R^3OH , y
- 35 - si es adecuado, trazas del catalizador (E).

Además, en aquellos casos en donde los radicales R^4 y/o R^6 y/o R^8 son hidrógeno, también es posible que la reacción venga acompañada por la formación, en cantidades pequeñas, de subproductos en donde el alcohol de fórmula (III) que contiene grupos uretano está enlazado por vía del átomo de nitrógeno situado en el grupo uretano, formando así estructuras en donde Z^1 es $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}^7-\text{O}-Y^1-\text{OH}$ y/o Z^2 es $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}^9-\text{O}-Y^1-\text{OH}$ y/o una estructura análoga del tercer alcohol que contiene grupos uretano $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}^5-\text{O}-Y^3-\text{OH}$.

45 La preparación de compuestos (I) en donde al menos uno de los grupos Z^1 y Z^2 es NCO a partir de 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina puede tener lugar, en principio, justo de la misma manera descrita anteriormente, a partir del compuesto (D), pero con las siguientes diferencias:

La estequiometría con respecto al alcohol (C) empleado en relación a los grupos isocianato a convertir en 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina es generalmente de 0,5-1,2:1 mol/mol, preferentemente 0,7-1,1:1, más preferentemente 0,8-1,1:1, muy preferentemente 0,9-1,1:1, en particular 0,9-1:1 y especialmente 0,95-1,0:1 mol/mol.

En general, la reacción se efectúa a temperaturas entre 5 y 100°C, preferentemente entre 20 y 90°C y más preferentemente entre 40 y 80°C y en particular entre 60 y 80°C.

55 En este caso, es preferible trabajar bajo condiciones anhidras.

El término "anhidras" significa que el contenido en agua del sistema de reacción no es mayor de 5%, preferentemente no mayor de 3% y más preferentemente no mayor de 1% en peso.

60 Con el fin de acelerar la reacción de los diisocianatos es posible utilizar los catalizadores usuales. Catalizadores adecuados para esta finalidad incluyen, en principio, todos aquellos normalmente empleados en la química de poliuretanos.

Estos son, por ejemplo, aminas orgánicas, especialmente aminas alifáticas terciarias, cicloalifáticas o aromáticas y/o compuestos organometálicos de ácidos de Lewis. Ejemplos de compuestos organometálicos de ácidos de Lewis adecuados incluyen los compuestos de estaño antes mencionados, tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las sales de dialquilestano(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dimetilestano, diacetato de

ES 2 317 205 T3

dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. También son posibles los complejos metálicos, tales como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, zirconio, manganeso, níquel y cobalto. Otros catalizadores metálicos son los descritos por Blank *et al.* en Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, páginas 19-29.

Compuestos organometálicos de ácidos de Lewis preferidos son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de zirconio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio. Como catalizadores, también se pueden emplear catalizadores de bismuto y cobalto y también sales de cesio. Sales de cesio adecuadas son los compuestos antes mencionados, preferentemente acetato de cesio.

A la vista de la reactividad de los grupos isocianato en los compuestos (I), generalmente se omite el lavado.

Si se desea, sin embargo, es posible convertir al menos algunos de los grupos isocianato presentes en la mezcla de reacción a grupos amino, tal como mediante hidrólisis con agua, o bien a grupos uretano, tal como mediante reacción con alcoholes, o bien efectuar otras transformaciones de grupos isocianato conocidas a partir de la química de grupos isocianato.

En general, la composición de la mezcla de reacción obtenible bajo las condiciones de reacción indicadas es como sigue:

- compuestos de fórmula (I) en donde ambos grupos Z^1 y Z^2 son NCO:5-80% en peso,
- compuestos de fórmula (I) en donde ambos grupos Z^1 y Z^2 son NCO:10-60% en peso,
- compuestos de fórmula (I) en donde ambos grupos Z^1 y Z^2 no son NCO:10-40% en peso,
- 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina:0-20% en peso,
- alcohol (C) conteniendo grupos uretano:0-10% en peso y
- si resulta adecuado, trazas del catalizador (E).

Aquí de nuevo pueden estar presentes los mismos subproductos descritos anteriormente.

Después del término de la reacción, la mezcla de reacción obtenible según c) se puede emplear, sin purificación adicional, o si es necesario puede ser purificada en otra etapa d):

- d) la mezcla de reacción obtenida según c) se puede purificar, como se ha descrito anteriormente, por medio de filtración, destilación, rectificación, cromatografía, tratamiento con intercambiadores iónicos, adsorbentes, lavado neutro, ácido y/o alcalino, agotamiento o cristalización.

Los derivados de 1,3,5-triazina obtenibles según las etapas c) y/o d) se pueden emplear convenientemente como comonomeros en ligantes, preferentemente en ligantes de doble curado para composiciones de revestimiento.

Los revestimientos así obtenibles se caracterizan por al menos una de las siguientes ventajas, en comparación, por ejemplo, con las tris(alcoxycarbonilamino)triazinas, resinas de melamina o poliacrilatos conteniendo carbamato, convencionales: resistencias muy altas a los arañazos, durezas muy elevadas, resistencias muy altas a los productos químicos y ácidos, elasticidad muy elevada, buena solubilidad y adhesión, sobresustratos hidrófilos o incluso hidrófobos, baja viscosidad.

Las composiciones de revestimiento de este tipo incluyen, además de los derivados de triazina (F) de fórmula (I) de la invención, al menos un compuesto que contiene por lo menos un grupo reactivo con carbamato.

Para este fin son adecuados aquellos compuestos que son capaces de reticular con carbamatos. Grupos reactivos de este tipo incluyen grupos metilol o alquilalcoxi activos, especialmente grupos metilalcoxi, en reticulantes de resinas amínicas, tales como productos de reacción eterificados de formaldehído con aminas, por ejemplo, melamina, urea, etc, aductos de fenol/formaldehído, grupos siloxano o silano, y anhídridos, como se describe, por ejemplo, en US 5 770 650.

Entre las resinas amínicas preferidas conocidas y de amplia aplicación técnica es posible, con preferencia particular, utilizar resinas de urea y resinas de melamina, tales como resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina fenol-formaldehído o resinas de melamina-urea-formaldehído, por ejemplo.

Resinas de urea adecuadas son aquellas que se pueden obtener por reacción de ureas con aldehídos y que pueden ser modificadas, si resulta adecuado.

ES 2 317 205 T3

Ureas adecuadas son urea, ureas N-sustituidas o ureas N,N'-disustituidas, tales como N-metilurea, N-fenilurea, N,N'-dimetilurea, hexametilendiurea, N,N'-difenilurea, 1,2-etilendiurea, 1,3-propilendiurea, dietilentriurea, dipropilentiurea, 2-hidroxipropilendiurea, 2-imidazolidinona (etilenurea), 2-oxohexahidropirimidina (propilenurea) o 2-oxo-5-hidroxihexahidropirimidina (5-hidroxipropilenurea).

Aldehídos particularmente adecuados son formaldehído, acetaldehído, isobutiraldehído y glioxal.

Las resinas de urea, si resulta adecuado, pueden ser parcial o totalmente modificadas, por reacción por ejemplo con alcoholes monofuncionales o polifuncionales, amoniaco y/o aminas (resinas de urea modificadas catiónicamente) o con (hidrógeno)sulfitos (resinas de urea modificadas aniónicamente); resinas particularmente adecuadas de acuerdo con la invención son las resinas de urea modificadas con alcoholes.

Alcoholes adecuados para la modificación incluyen alcoholes C₁-C₆, preferentemente C₁-C₄ y en particular metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-butanol.

Resinas de melamina adecuadas son aquellas que se pueden obtener por reacción de melamina con aldehídos y que, si resulta adecuado, pueden ser parcial o totalmente modificadas.

Las resinas de melamina-formaldehído son productos de reacción de melamina con aldehídos, tales como los aldehídos antes mencionados, en particular formaldehído. Si resulta adecuado, los grupos metilol resultantes se modifican por eterificación con los referidos alcoholes monohídricos o polihídricos. También es posible modificar las resinas de melamina-formaldehído como se han descrito anteriormente por reacción con aminas, ácidos aminocarboxílicos o sulfitos.

La acción de formaldehído sobre mezclas de melamina y urea o sobre mezclas de melamina y fenol produce resinas de melamina-urea-formaldehído o resinas de melamina-fenol-formaldehído, respectivamente, que similarmente también se pueden emplear de acuerdo con la invención.

Las resinas amínicas indicadas se preparan por métodos conocidos *per se*.

En particular como ejemplos se pueden mencionar las resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas de melamina monómeras o polímeras y resinas de melamina parcial o totalmente alquiladas, resinas de urea, por ejemplo, resinas de metilolurea tales como resinas de formaldehído-urea, alcoxiureas tales como resinas de formaldehído-urea butiladas, pero también emulsiones de N-metilolacrilamida, emulsiones de isobutoximetilacrilamida, polianhídridos, tal como anhídrido polisuccínico, y siloxanos o silanos, por ejemplo, dimetildimetoxisilanos.

Tienen una preferencia particular las resinas amínicas tales como resinas de melamina-formaldehído o resinas de formaldehído-urea.

También se prefieren las resinas amínicas en donde uno o más grupos amino han sido sustituidos por grupos carbamato, como se describe en US 5 300 328.

Las composiciones de revestimiento pueden comprender además aditivos habituales para revestimientos, por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes, activadores (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, antiestáticos, ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de superficie activa, modificadores de la viscosidad, plastificantes o agentes complejantes.

Como aceleradores para el posterior curado térmico es posible, por ejemplo, utilizar octoato de estaño, octoato de zinc, laurato de dibutilestaño o diazabiciclo[2.2.2]octano.

Además, es posible añadir uno o más iniciadores que pueden ser activados fotoquímicamente y/o térmicamente, por ejemplo, peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azobisisobutilonitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de terc-butilo o benz-pinacol, y también, por ejemplo, aquellos iniciadores activables térmicamente que tienen una vida media a 80°C de más de 100 horas, tales como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados, que son disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre registrado ADDID 600 de Wacker, o N-óxidos de aminas que contienen grupos hidroxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, etc.

Otros ejemplos de iniciadores adecuados se describen en "Polymer Handbook", 2ª ed. Wiley & Sons, New York.

Espesantes adecuados, además de (co)polímeros (co)polimerizados por radicales libres, incluyen los espesantes orgánicos e inorgánicos usuales tal como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como agentes complejantes es posible, por ejemplo, utilizar ácido etilendiaminacético y sales del mismo y también β-dicetonas.

ES 2 317 205 T3

Cargas adecuadas incluyen silicatos, por ejemplo, silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio, tal como Aerosil® de Degussa, tierras silíceas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

5 Estabilizantes adecuados incluyen los absorbentes UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último disponible con las calidades Tinuvin® en Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Los mismos se pueden emplear solos o junto con barredores de radicales libres adecuados, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo, sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Los estabilizantes se emplean normalmente en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, basado en
10 los componentes sólidos presentes en la formulación.

Los sustratos se revisten mediante métodos estándar conocidos para el experto en la materia, que implican la aplicación de al menos una composición de revestimiento de la invención al sustrato diana en el espesor deseado y la separación de los constituyentes volátiles de la composición de revestimiento, con calentamiento, si resulta adecuado.
15 Esta operación se puede repetir una o más veces, si se desea. La aplicación al sustrato puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo, mediante pulverización, aplicación con llana, revestimiento con cuchilla, aplicación mediante brocha, aplicación mediante rodillo o revestimiento con flujo. El espesor de revestimiento es generalmente del orden de 3 a 1.000 g/m² aproximadamente y con preferencia de 10 a 200 g/m².

20 El revestimiento así aplicado se puede curar de manera que tras la aplicación de la composición de revestimiento de la invención o de formulaciones de revestimiento, tiene lugar un tratamiento térmico a temperaturas de hasta 200°C, con preferencia hasta 180°C, más preferentemente hasta 160°C, muy preferentemente entre 60 y 160°C y en particular entre 60 y 150°C.

25 Así como en composiciones de revestimiento, los compuestos de la invención pueden encontrar también aplicación en microcápsulas, incluyendo microcápsulas huecas, para producir preparados de pigmentos, y en el revestimiento de películas.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar las propiedades de la invención, sin por ello limitarla.

30 Ejemplos

Las partes han de entenderse en esta descripción, salvo que se diga otra cosa, refiriéndose a partes en peso.

35 Ejemplo 1

Un matraz de vidrio de cuatro cuellos y 500 ml con agitador metálico, termopar, puente de destilación y condensador Dimroth se cargó con 75 g de un carbamato mixto de metil/n-butil-1,3,5-triazina (0,2 moles), 21 g de carbamato de 2-hidroxietilo (0,2 moles) y 96 g de acetato de butilo.

40 Empleando un baño de aceite, la mezcla se calentó entonces a 90°C, para formar una solución transparente, amarillenta pálida. Se añadieron entonces 3 gotas de dilauro de dibutilestano para la catálisis y se separó por destilación una mezcla de metanol, etanol y acetato de butilo bajo una corriente suave de nitrógeno durante 16 horas.

45 El producto fue transferido entonces a un matraz de precipitados Büchi de 500 ml y el disolvente se separó por destilación en un evaporador rotativo a 100°C bajo una presión <1 hPa.

El enfriamiento proporcionó un sólido amarillento transparente. La H-NMR no reveló restos de trazas de carbamato de 2-hidroxietilo libre. Se comprobó una distribución estadística de los posibles productos de condensación.

50 Ejemplo 2

Un matraz de vidrio de cuatro cuellos y 500 ml con agitador metálico, termopar, puente de destilación y condensador Dimroth se cargó con 75 g de un carbamato mixto de metil/n-butil-1,3,5-triazina (0,2 moles), 23,8 g de carbamato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros) (0,2 moles) y 98,8 g de acetato de butilo.

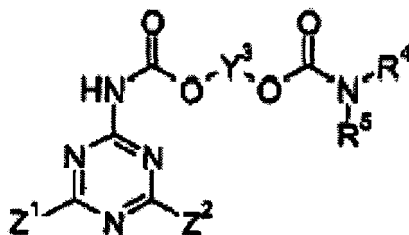
60 Empleando un baño de aceite, la mezcla se calentó entonces a 90°C, para formar una solución transparente, amarillenta pálida. Se añadieron entonces 3 gotas de dilauro de dibutilestano para la catálisis y se separó por destilación una mezcla de metanol, etanol y acetato de butilo bajo una corriente suave de nitrógeno durante 16 horas.

El producto fue transferido entonces a un matraz de precipitados Büchi de 500 ml y el disolvente se separó por destilación en un evaporador rotativo a 100°C bajo una presión <1 hPa.

65 El enfriamiento proporcionó un sólido amarillento transparente. La H-NMR no reveló restos de trazas de carbamato de 2-hidroxipropilo libre. Se comprobó una distribución estadística de los posibles productos de condensación.

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de 1,3,5-triazina (F) de fórmula (I)



en donde

Z^1 es $-NH_2$, $-NH-COO^1$, $-NH-COO-Y^1-O-CO-NR^6R^7$ o $-NCO$,

Z^2 es $-NH_2$, $-NH-COO^2$, $-NH-COO-Y^2-O-CO-NR^8R^9$ o $-NCO$,

Y^1 , Y^2 e Y^3 independientemente entre sí son alquileo C_2-C_{20} , cicloalquileo C_5-C_{12} o son alquileo C_2-C_{20} que está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y por uno o más grupos imino sustituidos o insustituidos y/o por uno o más grupos cicloalquilo, $-(CO)-$, $-O(CO)O-$, $-(NH)(CO)O-$, $-O(CO)(NH)-$, $-O(CO)-$ o $-(CO)O$,

siendo posible que los radicales indicados estén sustituidos en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} que está ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o insustituidos,

o son alquilo C_2-C_{18} , alqueno C_2-C_{18} , arilo C_6-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de 5 o 6 miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, siendo posible que los radicales indicados estén sustituidos en cada caso por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, y R^4 y R^5 o R^6 y R^7 o R^8 y R^9 pueden también formar juntos un anillo, o son un grupo de fórmula $-[X_i]_k-H$,

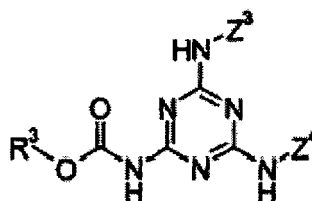
R^1 y R^2 independientemente entre sí son alquilo C_1 a C_4 ,

k es un número de 1 a 50 y

X_i para cada $i = 1$ a k se pueden seleccionar independientemente entre sí del grupo consistente en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-N(H)-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-N(H)-$, $-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH(NHCHO)-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, en donde Ph es fenilo y Vin es vinilo.

2. Procedimiento para la preparación de un derivado de 1,3,5-triazina (F) de fórmula (I) por

c) reacción de un alcohol (C) que contiene grupos uretano con al menos un carbamato de 1,3,5-triazina (D) de fórmula (II)



en donde

Z^3 es $-NH_2$ o $-NH-COOR^1$,

Z^4 es $-NH_2$ o $-NH-COOR^2$,

R¹ y R² se definen como anteriormente y

R³ es alquilo C₁ a C₄, seguido por

d) purificación, si resulta adecuado, de la mezcla de reacción de c).

3. Procedimiento para la preparación de un compuesto F de fórmula (I) que contiene grupos isocianato y en donde al menos uno de los grupos Z¹ y Z² es isocianato(-NCO) por reacción de un alcohol (C) que contiene grupos uretano con 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina.

4. Procedimiento o compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos uno de los radicales R⁴ y R⁵ o R⁶ y R⁷ o R⁸ y R⁹ es hidrógeno.

5. Procedimiento o compuesto según la reivindicación 6, en donde los radicales R⁴ y R⁵ o R⁶ y R⁷ o R⁸ y R⁹ son hidrógeno.

6. Procedimiento o compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos uno de los radicales Z¹ y Z² se elige del grupo consistente en

Z¹ -NH-COOR¹, -NH-COO-Y¹-O-CO-NR⁶R⁷ y -NCO, y

Z² -NH-COOR², -NH-COO-Y²-O-CO-NR⁸R⁹ y -NCO.

7. Procedimiento o compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde Y¹, Y² y/o Y³ se eligen del grupo consistente en 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1-hidroximetil-1,2-etileno, 2-hidroxil-1,3-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno



o 1,2-, 1,3- o 1,4- ciclohexileno, y 2,2-dimetil-1,4-butileno.

8. Procedimiento o compuesto según la reivindicación 7, en donde Y¹, Y² y/o Y³ se eligen del grupo consistente en 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,3-propileno.

9. Una composición de revestimiento que comprende al menos un derivado de triazina (F) de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8 y al menos un compuesto que contiene al menos un grupo reactivo con carbamato.

10. Uso de un derivado de 1,3,5-triazina de fórmula (I) según la reivindicación 1 como ligante en una composición de revestimiento.