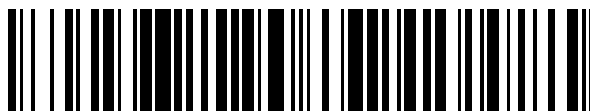


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 333**

51 Int. Cl.:
C07D 251/70 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05716559 .9**
96 Fecha de presentación: **08.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1740555**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **1,3,5-Triazina carbamatos y 1,3,5-triazina ureas que contienen grupos vinilo, metacrililo o acrililo, capaces de curar por radiación**

30 Prioridad:
14.04.2004 DE 102004018546

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.07.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
HEISCHKEL, Yvonne;
SCHNEIDER, Jörg;
SCHWALM, Reinhold y
SCHERR, Günter

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 385 333 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

1,3,5-Triazina carbamatos y 1,3,5-triazina ureas que contienen grupos vinilo, metacrililo o acrililo, capaces de curar por radiación

5 La presente invención describe 1,3,5-triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas capaces de curar por radiación, métodos para su preparación, y su uso.

La preparación de 1,3,5-triazinacarbamatos se describe en DE-A1 101 51 564 o WO 97/08235, página 3, renglones 9 – 22. Las vías de preparación allí mencionadas conducen a 1,3,5-triazinacarbamatos alquilo-sustituidas. Debido al medio de reacción fuertemente básico, estos métodos no son adecuados para grupos funcionales como grupos éster o carbamato.

10 EP-A2 305 115 describe compuestos de 1,3,5-triazina que pueden activarse por radiación, que contienen un grupo halogenado CX₃ y pueden provocar de modo fotoquímico una polimerización por radicales libres mediante exposición a UV. Además, los compuestos de triazina pueden contener, enlazados a través de un grupo uretano, grupos polimerizables por radicales libres, por ejemplo acrilato de hidroxietilo.

15 EP-A 359 430 describe también compuestos de 1,3,5-triazina halogenados que contienen simultáneamente un grupo polimerizable por radicales libres. Compuestos de este tipo forman radicales bajo la influencia de la luz.

Los grupos halógeno que pueden activarse por radiación en estos sistemas repercuten de manera desventajosa en la estabilidad a la UV de tales compuestos o recubrimientos y pueden a raíz de esto conducir, por ejemplo, al amarillamiento de los recubrimientos.

20 JP 2003-280187 describe compuestos curables por radiación, en los cuales los grupos acrilato están conectados a través de espaciadores a triaminas aromáticas, en cuyo caso el acoplamiento a los grupos amina se efectúa formando grupos carbamato.

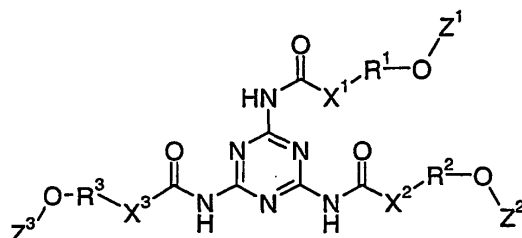
25 En la EP-A 366 884 se describen compuestos de 1,3,5-triazina que contienen al menos dos grupos terminados con vinilo y al menos un grupo carbamilo. Estos compuestos de 1,3,5-triazina contienen productos de reacción de melamina con aldehídos, principalmente con formaldehído. Además de los grupos extremos de vinilo, los compuestos de 1,3,5-triazina contienen grupos metilol y/o metilol alquilado.

Un sistema semejante se describe en EP-A 473 948. Se trata de 1,3,5-triazinas sustituidas, que se obtienen por condensación de melamina con formaldehído y contienen grupos insaturados etilénicamente.

Sistemas de este tipo son sensibles a ácido debido a su estructura aminal o N,O-acetal.

30 El objetivo de la presente invención era proporcionar 1,3,5-triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas libres de halógeno, curables por radiación, que también debieran ser capaces de dual-cure.

El objetivo se logra mediante 1,3,5-triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la fórmula (I),



donde

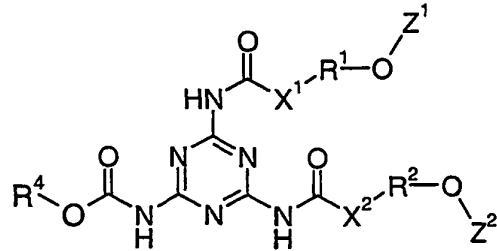
R¹, R² y R³ significan respectivamente entre sí un residuo orgánico bivalente,

35 X¹, X² y X³ significan respectivamente independientemente entre sí oxígeno o nitrógeno sustituido o no sustituido (NR),

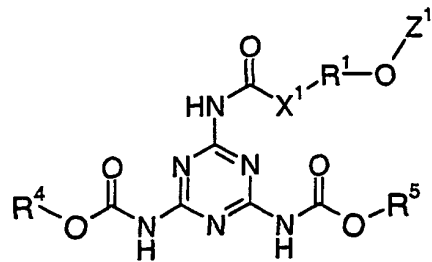
R significa hidrógeno o alquilo de C₁ - C₂₀ y

Z¹, Z² y Z³ significan respectivamente, independientemente entre sí, vinilo, metacrililo o acrililo.

Otro objeto de la presente invención son 1,3,5-triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la fórmula (II)



y de la fórmula (III)



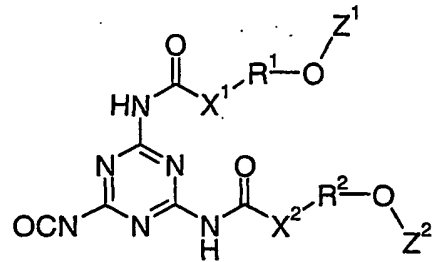
5

donde

X¹, X², Z¹, Z², R¹ y R² tienen el mismo significado, tal como se mencionó arriba, y

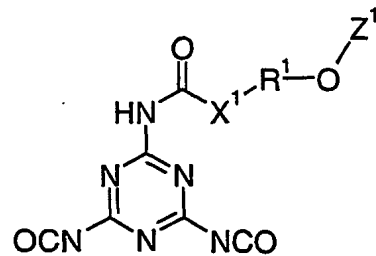
R⁴ y R⁵ significan respectivamente, independientemente entre sí, alquilo de C₁ - C₄.

Otro objeto de la presente invención son 1,3,5-triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la fórmula (V)



10

y de la fórmula (VI)



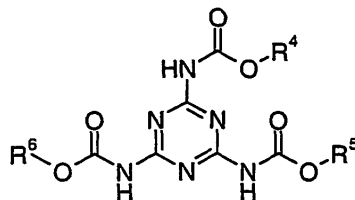
que contienen grupos isocianato

donde

15 X¹, X², Z¹, Z², R¹ y R² tienen el mismo significado, tal como se menciona arriba.

Otro objeto de la presente invención son métodos para la preparación de estos compuestos.

1,3,5-Triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la invención, capaces de curar por radiación, pueden obtenerse mediante reacción de los compuestos de la fórmula (IV)



5 donde

R⁴, R⁵ y R⁶ pueden ser, respectivamente, independientemente entre sí, alquilo de C₁ - C₄, con compuestos que tienen un grupo hidroxilo o amino y al menos un grupo vinilo, metacrililo o acrililo.

De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (I), (II) y (III) pueden producirse mediante reacción de 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina con alcoholes o aminas de la fórmula (VII) y en el caso de los compuestos (II) y (III) por reacción simultánea, anterior o posterior con alcoholes de la fórmula R⁴OH o R⁵OH.

Compuestos de las fórmulas (V) o (VI) pueden producirse por reacción de 2,4,6-triisocianato-1,3,5-triazina con alcoholes o aminas de la fórmula (VII).

En las definiciones de arriba, los residuos orgánicos bivalentes significan arileno de C₆-C₁₂, cicloalquileo de C₃-C₁₂ o alquileo de C₁-C₂₀ sin sustituir o sustituidos con alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo de C₁-C₈, acilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo de C₁-C₈ hidroxisustituido, o alquileo de C₂-C₂₀ interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O-.

Aquí, arileno de C₆-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₂-C₈, carboxilo, carboxi-alquilo de C₁-C₈, acilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo de C₁-C₈ hidroxisustituido significa, por ejemplo, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno así como 1',4-toluileno, 1',1'-dimetil-1',4-toluileno, 2,4-dimetilfenil-1',1"-eno o 1',1'-dimetil-2,4-dimetilfenil-1',1 "-eno,

Cicloalquileo de C₃-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo de C₁-C₈, acilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo de C₁-C₈ hidroxisustituido significa, por ejemplo, ciclopropileno, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, 3,5,5-trimetil-1,3-ciclohexileno, ciclooctileno o cicloalquileo de C₃-C₁₂ sustituido con alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo de C₁-C₈, acilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo de C₁-C₈ hidroxisustituido significa, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 2-metil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno,

Alquileo de C₁-C₂₀ sustituido con alquilo de C₁-C₈, alqueno de C₂-C₈, carboxi, carboxi-alquilo de C₁-C₈, acilo de C₁-C₂₀, alcoxi de C₁-C₈, arilo de C₆-C₁₂, hidroxilo o alquilo de C₁-C₈ hidroxisustituido significa, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 2-metil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno,

Alquileo de C₂-C₂₀ interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o alquileo de C₂-C₂₀ interrumpido por uno o varios grupos -(CO)-, -O(CO)O-, -(NH)(CO)O-, -O(CO)(NH)-, -O(CO)- o -(CO)O- significan, por ejemplo, 3-aza-1,5-pentileno, 3-metil-3-aza-1,5-pentileno, 3,6-diaza-1,8-octileno, 3,6,9-triaza-1,11-undecileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 3,6,9-trioxa-1, 11-undecileno,

y alquilo de C₁ a C₂₀ significa, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo o 2-etilhexilo.

Para R¹, R² y R³ se prefieren respectivamente, independientemente entre sí, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno y 3,6,9-trioxa-1,11-undecileno, particularmente se prefieren 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno y 3-oxa-1,5-pentileno, muy particularmente se prefieren 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno y 1,6-hexileno y principalmente 1,2-etileno.

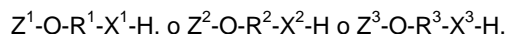
R es preferiblemente hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, es decir metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, particularmente preferible hidrógeno, metilo o n-butilo, muy particularmente preferible hidrógeno o metilo y principalmente hidrógeno.

5 Ejemplos de compuestos que tienen un grupo hidroxilo o amino y al menos un grupo vinilo, metacrililo o acrililo son aquellos que tienen exactamente un grupo hidroxilo o amino, preferible un grupo hidroxilo, y al menos un grupo vinilo, metacrililo o acrililo, por ejemplo 1 a 10, preferible 1 a 6, particularmente preferible 1 a 4, muy particularmente preferible 1 a 3, principalmente 1 a 2 y especialmente 1.

10 Esto pueden ser, por ejemplo, éter de vinilo o éster de ácido (met)acrílico de polieteroles, poliesteroles, uretano-alcoholes, carbonato-alcoholes o epoxialcoholes, preferible poliéter-(met)acrilatos, poliesterol-(met)acrilatos, uretano-(met)acrilatos o epoxi-(met)acrilatos.

15 Se prefieren aquellos compuestos, tal como se describen en EP-A1 54 105, página 2, renglón 13 a página 5, renglón 36 y en los ejemplos de allí, en EP-A2 279 303, página 2, renglón 36 a renglón 3, renglón 34 y en los ejemplos de allí, en EP-A1 686621, página 2, renglón 42 a renglón 4, renglón 47 y en los ejemplos de allí, en EP-A1 921 168, columna 1, renglón 57 a columna 6, renglón 20 y en los ejemplos de allí así como en DE-A1 33 16 593, página 5, renglón 14 a página 10, renglón 4 y en los ejemplos de allí.

Compuestos particularmente preferidos que tienen un grupo hidroxilo o amino y al menos un grupo vinilo, metacrililo o acrililo, son alcoholes o aminas de la fórmula (VII)



Allí

20 X¹, X² y X³ significan respectivamente, independientemente entre sí, preferible oxígeno y

Z¹, Z² y Z³ significan respectivamente, independientemente entre sí, preferible metacrililo (-(CO)-C(CH₃)=CH₂) o acrililo (-(CO)-C(H)=CH₂), particularmente preferible acrililo.

25 Compuestos de la fórmula (VII) preferidos son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, mono(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de dipropilenglicol o éter de 4-hidroxibutilo-vinilo. También son adecuados el diacrilato de trimetilol y el diacrilato y triacrilato de pentaeritritol. Particularmente se prefieren (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-Hidroxihexilo, triacrilato de pentaeritritol y mono(met)acrilato de dietilenglicol, muy particularmente se prefieren (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, principalmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo y especialmente acrilato de 2-hidroxietilo.

30 El compuesto (I) puede emplearse ventajosamente como agente de reticulación en composiciones de recubrimiento capaces de curar por radiación.

Los compuestos (II) y (V) pueden emplearse como reticuladores en composiciones de recubrimiento capaces de curar por radiación y adicionalmente, por ejemplo, térmicamente con compuestos que contienen amino o hidroxilo.

35 Los compuestos (III) y (VI) pueden emplearse como agentes de reticulación en composiciones para recubrimiento capaces de curar térmicamente junto con compuestos que contienen grupos amino o hidroxilo y adicionalmente curan por radiación.

Al prescindir de átomos de halógeno, los compuestos de la invención no muestran la sensibilidad a UV y la tendencia al amarillamiento conocidas del estado de la técnica.

Gracias a su densidad de funcionalidad, los compuestos pueden lograr una alta reticulación de los recubrimientos.

40 Por sus grupos funcionales capaces de curar mediante diferentes mecanismos de curado, pueden emplearse ventajosamente en composiciones de recubrimiento dual-cure en particular los compuestos (II), (III), (V) y (VI). Los recubrimientos que contienen compuestos pueden presentar una dureza y/o resistencia al rayado mejoradas después del curado.

45 Con el término "dual cure" o "multi cure", en el contexto de este documento se designa un proceso de curado que se efectúa mediante dos o tres mecanismos y, más precisamente, por ejemplo, seleccionados de curados por radiación, por humedad, por química, por oxidación y/o térmicamente, preferiblemente seleccionados de curados por radiación, por química y/o térmicamente y muy particularmente preferible curado por radiación y por química.

Por "curado químico" se entiende aquí un proceso que se efectúa a través de una reacción química en la composición de recubrimiento, por ejemplo por reacción de grupos epóxicos con aminas o preferible grupos isocianatos con alcoholes o aminas o por reacción de grupos carbamilo con alcoholes.

5 La preparación de los compuestos (I), (II) y (III) puede efectuarse mediante una reacción puramente térmica o preferiblemente por una reacción catalizada de compuestos de la fórmula (IV) con aquellos compuestos de la fórmula (VII).

Al realizar la reacción térmica, esta se realiza a una temperatura hasta 140 °C, preferible hasta 130 °C.

Puesto que la temperatura en el proceso catalizado es más baja que en la preparación puramente térmica, pueden lograrse números de color más favorables.

10 Los residuos R^4 - R^6 se derivan, cada uno independientemente entre sí, de alcoholes R^4OH , R^5OH y R^6OH , que presentan un punto de ebullición a presión normal de 120 °C o menos, preferible de 100 °C o menos, particularmente preferible de 80 °C o menos y muy particularmente preferible de 70 °C o menos.

15 Ejemplos de los residuos R^4 , R^5 y R^6 se prefieren, cada uno independientemente entre sí, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, más preferible metilo, etilo y n-butilo, muy particularmente se prefieren metilo y n-butilo y principalmente metilo.

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

1,3,5-Triazina-carbamatos (IV) empleados de manera preferida son los metil-1,3,5-triazina-carbamatos, etil-1,3,5-triazina-carbamatos, n-butil-1,3,5-triazina-carbamatos o metil-/n-butil-1,3,5-triazina-carbamatos mixtos.

20 Particularmente preferidos en el proceso de la invención son aquellos alcoholes o aminas (VII), de los cuales el que tiene el punto de ebullición más bajo tiene una diferencia de punto de ebullición de al menos 20 °C, preferiblemente de al menos 40 y particularmente preferible de al menos 60 °C frente al alcohol con el punto de ebullición más alto de R^4OH , R^5OH y R^6OH .

25 Al realizar la reacción catalizada, el catalizador se selecciona según la invención preferiblemente del grupo que comprende compuestos de estaño, sales de cesio, carbonatos de metal alcalino y aminas terciarias.

30 Compuestos de estaño son todos compuestos organometálicos de estaño, preferiblemente n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato 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, particularmente se prefieren n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño, muy particularmente se prefieren óxido de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y principalmente dilaurato de dibutilestaño.

35 Sin embargo, los compuestos de estaño son objetables desde el punto de vista toxicológico y, por lo tanto, son menos preferidos según la invención, particularmente cuando permanecen en la mezcla de reacción. Por el contrario, las sales de cesio y los carbonatos de metal alcalino son inobjetables. Sales de cesiopreferidas son aquí aquellos en los que están contenidos los siguientes iones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_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-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_mH_{2m+1})^-$, $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-3}O_2)^-$ así como $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$, en cuyo caso m representa números de 1 a 20.

40 Particularmente se prefieren aquí carboxilatos de cesio en los que el anión obedece a las fórmulas $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ y $(C_{m+1}H_{2m+2}O_4)^{2-}$ con m igual a 1 hasta 20. Sales de cesio muy particularmente preferidos tienen como aniones a los monocarboxilatos de la fórmula general $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, en cuyo caso m representa los números 1 a 20. Aquí pueden mencionarse, principalmente, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato, muy particularmente se prefiere acetato de cesio.

45 Las sales de cesio pueden adicionarse a la mezcla en forma sólida o en forma disuelta. Como solvente son adecuados los solventes polares, apróticos o también los solventes próticos. Particularmente son adecuados, además de agua, también los alcoholes: muy particularmente son adecuados los polioles como, por ejemplo, etandiol, propandiol o butandiol y éteres de glicol.

50 Para mejorar la solubilidad de las sales de cesio en el medio de reacción, éstas pueden adicionarse opcionalmente con catalizadores de transferencia de fase. Catalizadores de transferencia de fase son, por ejemplo, éteres corona como 18-corona-6 o sales de tetraalquilamonio como bromuro de tetrabutilamonio.

Carbonatos de metal alcalino son, por ejemplo, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 así como los hidrogenocarbonatos LiHCO_3 , NaHCO_3 y KHCO_3 , se prefieren Na_2CO_3 y K_2CO_3 y particularmente se prefiere K_2CO_3 .

5 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 sales de cesio y carbonatos de metal alcalino, particularmente se prefieren las sales de cesio.

10 Además serían concebibles como catalizadores los alcoholatos (por ejemplo alcoholatos de sodio o de potasio de alcoholes alquílicos de C_1 - C_4 , preferiblemente metanolato y etanolato de sodio y potasio), hidróxidos (por ejemplo, NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), carboxilatos (por ejemplo, sales de sodio o de potasio de ácido alquilcarboxílico de C_1 - C_4 o $\text{ClCH}_2\text{COONa}$), óxidos (por ejemplo CaO , MgO , ZnO , Ti_2O_3 , PbO), fosfinas (por ejemplo, PPh_3), sales de cinc (ZnCl_2) e intercambiadores de iones (intercambiadores aniónicos alcalinos, fuertes o débiles, como por ejemplo DOWEX® MSA-1).

15 El catalizador se adiciona usualmente en cantidades de 0,001 a 0,3 mol%, preferible de 0,005 a 0,25, particularmente preferible de 0,01 a 0,2 y muy particularmente preferible 0,02 a 0,1 % molar respecto del compuesto de partida (II).

La reacción se realiza de acuerdo con la invención a una temperatura de al menos 40°C, preferible de al menos 50, particularmente preferible de al menos 60 y muy particularmente preferible de al menos 70 °C.

20 La temperatura de reacción se encuentra preferiblemente por encima de la temperatura de ebullición del alcohol R^4OH , R^5OH y R^6OH a separarse.

De acuerdo con la invención, el límite superior de la temperatura no es, por lo regular, de más de 120 °C, preferible no más de 110 °C.

25 Con el fin de reducir la polimerización de los compuestos (VII) que contienen enlaces dobles, la reacción se realiza preferiblemente en presencia de estabilizantes de radicales libres. Los estabilizantes de radicales libres adecuados son, por ejemplo, 4-metoxifenol (100-4000 ppm), 2,6-di-t-butilhidroquinona (50-1000 ppm), fenotiazina (10-500 ppm), trifenilfosfito (50-1000 ppm) así como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido (10-500 ppm).

30 Una ventaja de la reacción catalizada es que, adicionando catalizador a un tiempo igual o más corto de reacción y con conversiones al menos iguales en condiciones por lo demás iguales, la temperatura de reacción puede reducirse en al menos 10 °C, preferiblemente en al menos 15 y particularmente preferible en al menos 20 °C frente a la reacción no catalizada.

El tiempo de reacción es diferente según el sustrato y puede ser de 15 min a 12 horas, preferible de 30 min a 10 horas, particularmente preferible 45 min a 8 horas y muy particularmente preferible de 1 a 7 horas.

35 La estequiometría respecto del alcohol empleado o de la amina (VII) con respecto de los grupos carbamato en (IV) es por lo regular de 0,5 - 1,5 : 1 mol/mol, preferible de 0,7 - 1,3 : 1, particularmente preferible 0,8 - 1,2 : 1, muy particularmente preferible de 0,8 - 1,1 : 1, principalmente 0,9 - 1:1 y especialmente 0,95 - 1,0 : 1 mol/mol.

Dependiendo de la estequiometría seleccionada entre (IV) y (VII) se obtienen fracciones diferentes (I), (II) y (III) en la mezcla de reacción.

40 Si se emplea un exceso de compuesto (VII), éste puede permanecer preferiblemente en la mezcla de reacción y en la composición de cubrimiento y luego puede incorporarse al aglutinante durante el curado por un mecanismo de radicales libres o químico.

45 La reacción puede efectuarse en sustancia o en un solvente adecuado, es decir en un solvente que no reacciona con un 1,3,5-triazina-carbamato o 1,3,5-triazina-urea. Este puede ser, por ejemplo, acetona, acetilacetona, acetoacetato, acetato de etilo, acetato de butilo, éter dimetílico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, éter n-butílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter di-n-butílico de dietilenglicol, carbonatos de alquileo de C_1 - C_4 , principalmente carbonato de propileno, THF, dioxano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-etilpirrolidona, 1,3-dioxolano, iso-butil-metilcetona, etilmetilcetona, éter de dietilo, éter de tert-butilmetilo, éter de tert-butiletilo, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, parafinas, nafta, aceite mineral o fracciones de éter de petróleo.

Se prefiere realizar la reacción en sustancia (sin solvente).

Las conversiones que se logran con el método mencionado por lo regular son de al menos 20 %, preferible de al menos 30 %, particularmente preferible de al menos 40 y muy particularmente preferible de al menos 60 %.

5 La reacción puede realizarse en un gas, o mezcla de gases, inerte en las condiciones de reacción, por ejemplo aquellas con un contenido de oxígeno por debajo de 10, preferible por debajo de 8, particularmente preferible por debajo de 7 % en volumen; se prefieren nitrógeno, helio, mezclas de nitrógeno – gas noble, dióxido o monóxido de carbono, particularmente se prefiere nitrógeno.

10 En una forma preferida de realización del método de la invención, los alcoholes inferiores liberados R^4OH , R^5OH , R^6OH se separan de forma adecuada por lo cual el equilibrio de reacción que se establece se desplaza a favor del producto.

La separación del alcohol inferior R^4OH , R^5OH , R^6OH puede efectuarse, por ejemplo, mediante destilación, por arrastre con gas, vacío, remoción azeotrópica, absorción, pervaporación y difusión a través de membranas.

Se prefiere retirar por destilación, opcionalmente al vacío lo cual puede apoyarse opcionalmente mediante arrastre con un gas inerte en las condiciones de reacción.

15 Para destilar por arrastre con gas se pasa un gas, o mezcla de gases, inerte en condiciones de reacción, por ejemplo burbujeando.

La absorción puede efectuarse, por ejemplo, con tamices moleculares (tamaño de poro, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 3-10 angstroms). La difusión puede efectuarse, por ejemplo, con ayuda de membranas semipermeables.

20 La reacción puede efectuarse según la invención de manera continua, discontinua o semicontinua, preferiblemente de manera discontinua o semicontinua.

Para este propósito, por lo regular, el material de partida de la fórmula (IV) se introduce como carga inicial y se lleva a la temperatura de reacción deseada.

25 Antes o después de lograr la temperatura de reacción deseada, el catalizador puede adicionarse, al menos parcialmente, y el alcohol/la amina (VII) pueden adicionarse completamente, en porciones o continuamente. Si el catalizador aún no ha sido adicionado completamente también puede adicionarse en porciones a continuación hasta completar.

30 Puede ser ventajoso aumentar la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción, por ejemplo en al menos 10 °C, preferible en al menos 15 y particularmente preferible en al menos 20 °C en comparación con la temperatura al inicio de la reacción.

El transcurso de la reacción puede monitorearse, por ejemplo, monitoreando la cantidad de alcohol liberado R^4OH , R^5OH y R^6OH y terminando la reacción cuando se logre la conversión deseada.

La reacción puede detenerse, por ejemplo, enfriando o por enfriamiento directo con un solvente.

35 Se prefieren realizar la reacción en un tanque de reacción con dispositivo para entremezclar en el cual la mezcla puede llevarse a cabo revolviendo, introduciendo por boquillas o mediante circulación bombeada.

El ajuste de temperatura puede efectuarse o bien a través de las paredes del reactor o mediante un intercambiador de calor que se encuentra en la circulación bombeada.

40 Si el alcohol inferior R^4OH , R^5OH y R^6OH liberado se separa mediante destilación y/o arrastre con gas, al reactor puede agregarse una columna empacada o de bandejas, para la cual son suficientes por lo regular 2 a 10 platos teóricos. Para apoyar la separación del alcohol inferior puede aplicarse un vacío ligero; por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo a una presión desde 200 hPa hasta presión normal, preferible 300 hPa hasta presión normal, particularmente preferible 500 hPa hasta presión normal, muy particularmente preferible a 800 hPa hasta presión normal y principalmente a presión normal.

45 Después de finalizada la reacción, la mezcla de reacción puede someterse además a un lavado y/o a una decoloración.

Para lavar se trata la mezcla de reacción en un aparato para lavar con un líquido de lavado, por ejemplo agua o una solución al 5 - 30 % en peso, preferible al 5 - 20, particularmente preferible al 5 - 15 % en peso de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o sulfato de amonio, preferible agua o solución de cloruro de sodio.

- 5 El lavado puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un recipiente con dispositivo para revolver o en otros aparatos convencionales, por ejemplo en una columna o en un aparato mezclador – decantador (mixer-settler).

- 10 Si se requiere, la mezcla de reacción puede someterse a decoloración mediante tratamiento, por ejemplo, con carbón activado u óxidos de metal, tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, 0,1 - 50 % en peso, preferible 0,5 a 25 % en peso, particularmente preferible 1 - 10 % en peso a temperaturas de, por ejemplo, 10 a 100 °C, preferible 20 a 80 °C y particularmente preferible 30 a 60 °C.

Esto puede efectuarse adicionando agente decolorante en forma de polvo o de gránulos a la mezcla de reacción y filtrando posteriormente o haciendo pasar la mezcla de reacción por un lecho de agente decolorante en cualquier forma de cuerpos moldeados adecuados.

- 15 Por lo regular, la composición de la mezcla de reacción que puede obtenerse en las condiciones de reacción mencionadas son como siguen:

(I) 5 - 80 % en peso,

(II) 10 - 60 % en peso,

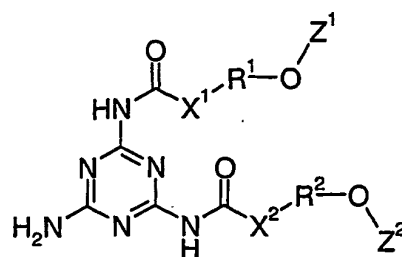
(III) 10 - 40 % en peso,

- 20 (IV) 0 - 20 % en peso,

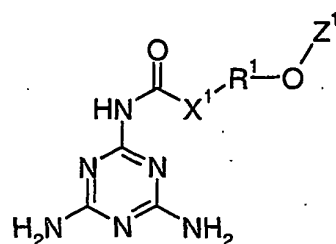
(VII) 0 - 10 % en peso,

- 25 con la condición de que la suma tenga un resultado de 100 % en peso, así como opcionalmente 2-amino-4,6-biscarbamoil-1,3,5-triazina o 2,4-diamino-6-carbamoil-1,3,5-triazina como subproductos de la reacción en fracciones por debajo del 10 por ciento en peso. Subproductos de este tipo pueden generarse, por ejemplo, mediante hidrólisis de compuestos de las fórmulas (I) a (VI), por ejemplo durante la reacción de la invención, o por el agua contenida en la composición de revestimiento.

Por consiguiente, los compuestos de la fórmula (IX)



y (X)



30

donde

R^1 , R^2 , X^1 , X^2 , Z^1 y Z^2 tienen los significados arriba expuestos,

también son objeto de la presente invención.

Los compuestos de las fórmulas (IX) y (X) también pueden incorporarse al polímero por radicales libres y tienen efecto reticulador en caso del compuesto (IX).

- 5 La preparación de los compuestos (I), (V) y (VI) a partir de 2,4,6-triisocianato-[1,3,5]triazina puede efectuarse en principio de la misma manera que se describe arriba a partir del compuesto (IV), aunque con las siguientes diferencias:

10 La estequiometría respecto del alcohol o de la amina (VII) empleados en relación con los grupos isocianato a reaccionar en 2,4,6-triisocianato-[1,3,5]triazina es por lo regular de 0,5 - 1,2 : 1 mol/mol, preferible de 0,7 - 1,1 : 1, particularmente preferible de 0,8 - 1,1 : 1, muy particularmente preferible de 0,9 - 1,1 : 1, principalmente 0,9 - 1:1 y especialmente de 0,95 - 1,0 : 1 mol/mol.

Por lo regular, la reacción se realiza a temperaturas entre 5 y 100 °C, preferible entre 20 a 90 °C y particularmente preferible entre 40 y 80°C y principalmente entre 60 y 80 °C.

En tal caso se opera preferiblemente en condiciones anhidras.

- 15 Anhidro significa aquí que el contenido de agua en el sistema de reacción no es más de 5 % en peso, preferible no más de 3 % en peso y particularmente preferible no más de 1 % en peso.

Para acelerar la reacción de los diisocianatos pueden usarse conjuntamente los catalizadores habituales. Para esto se toman en consideración en principio todos los catalizadores usados usualmente en la química de los poliuretanos.

20 Estos son, por ejemplo, aminas orgánicas, principalmente aminas alifáticas terciarias, cicloalifáticas o aromáticas, y/o compuestos organo-metálicos ácidos de Lewis. Como compuestos organometálicos ácidos de Lewis vienen en el caso, por ejemplo, los compuestos de estaño arriba mencionados como, por ejemplo, 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 dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dimetilestaño, diacetato de 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 complejos metálicos como acetilacetatos de hierro, titanio, aluminio, circonio, manganeso, níquel y cobalto. Otros catalizadores de metal se describen por Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, páginas 19-29.

25 Compuestos organo-metálicos ácidos de Lewis son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de circonio y 30 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de circonio.

Como catalizadores, también pueden emplearse catalizadores de bismuto y de cobalto así como sales de cesio. Como sales de cesio se toman en consideración aquí los compuestos arriba mencionados, preferible acetato de cesio.

Debido a la reactividad de los grupos isocianato en los compuestos (V) y (VI) por lo regular se prescinde de lavar.

- 35 Los 1,3,5-triazin-carbamatos y 1,3,5-triazin-ureas de las fórmulas (I), (II), (III), (V) y (VI) de acuerdo con la invención pueden usarse para el recubrimiento de diversos sustratos como, por ejemplo, madera, chapas de madera, papel, cartulina, cartón, textil, cuero, fieltro, superficies sintéticas (plásticas), vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales o metales recubiertos.

40 Al usar en agentes de recubrimiento, los 1,3,5-triazin-carbamatos y 1,3,5-triazin-ureas de la invención se emplean principalmente en capas de fondo, en material de relleno, barnices pigmentados recubridores y esmaltes transparentes en el sector de la reparación de coches o de pintura de vehículos grandes. Son particularmente adecuados aquellos agentes de recubrimiento para aplicaciones en las que se requieren particularmente altas: seguridad de aplicación, resistencia a la intemperie, óptica, resistencia a solventes, a productos químicos y al agua, como en la reparación de coches y pintura de vehículos grandes.

- 45 Otro objeto de la presente invención son las composiciones de recubrimiento que pueden curarse por radiación, las cuales contienen

- al menos un compuesto de la fórmula (I), (II), (III), (V) o (VI),

- opcionalmente un compuesto con uno o más de un enlace doble polimerizable por radicales libres,
- opcionalmente al menos un fotoiniciador y
- opcionalmente otros aditivos típicos de las pinturas.

5 Los compuestos (I), (II), (III), (V) o (VI) de la invención pueden usarse como aglutinante solo o en combinación con otro compuesto polimerizable por radicales libres.

Los compuestos con uno, o más de uno, enlace doble polimerizable son, por ejemplo, aquellos compuestos que tienen 1 a 6, preferible de 1 a 4 y particularmente preferible 1 a 3 grupos capaces de polimerización por radicales libres.

10 Los grupos capaces de polimerización por radicales libres son, por ejemplo, grupos de éter de vinilo o de (met)acrilato, preferiblemente grupos de (met)acrilato y particularmente preferible grupos de acrilato.

Los compuestos capaces de polimerización por radicales libres se dividen con frecuencia en compuestos polimerizables monofuncionales (compuesto con un enlace doble polimerizable por radicales libres) y multifuncionales (compuesto con más de un enlace doble polimerizable por radicales libres).

15 Los compuestos polimerizables monofuncionales son aquellos con exactamente un grupo polimerizable por radicales libres; los compuestos polimerizables multifuncionales son aquellos con más de uno, preferiblemente con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres.

20 Los compuestos polimerizables monofuncionales son, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes que tienen 1 a 20 átomos de C, por ejemplo éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster butílico de ácido (met)acrílico, éster de 2-etilhexilo de ácido (met)acrílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, compuestos vinilo-aromáticos, por ejemplo estireno, divinilbenceno, nitrilo α,β -insaturados, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, aldehídos α,β -insaturados, por ejemplo acroleína, metacroleína, ésteres de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, compuestos halogenados etilénicamente insaturados, por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, compuestos insaturados conjugados, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno, compuestos mono insaturados cíclicos, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, N-vinilformamida, ácido aliloacético, ácido viniloacético, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C así como sus sales hidrosolubles de metal alcalino, de metal alcalino-térreo o de amonio como, por ejemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maléico, ácido citracónico, ácido metilnomalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, ácido maléico, N-vinilpirrolidona, N-vinillactamas como, por ejemplo, N-vinilcaprolactama, amidas de ácido N-vinilo-N-alquilo-carboxílico o amidas de ácido N-vinilo-carboxílico, como por ejemplo N-vinilacetamida, N-vinilo-N-metilformamida y N-vinilo-N-metilacetamida o éteres de vinilo, por ejemplo éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de n-propilvinilo, éter de iso-propilvinilo, éter de n-butilvinilo, éter de sec-butilvinilo, éter de iso-butilvinilo, éter de ter-butilvinilo, éter de 4-hidroxibutilvinilo, así como las mezclas de los mismos.

Entre éstos se prefieren los ésteres del ácido (met)acrílico, particularmente se prefieren éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster n-butílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico y acrilato de 2-hidroxietilo, muy particularmente se prefieren éster n-butílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico y acrilato de 2-hidroxietilo y principalmente acrilato de 2-hidroxietilo.

40 En este documento, el ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico y ácido acrílico, preferiblemente ácido acrílico.

Los compuestos polimerizables multifuncionales son preferiblemente (met)acrilatos multifuncionales que tienen más de 1, preferible 2 - 10, particularmente preferible 2 - 6, muy particularmente preferible 2 - 4 y principalmente 2 - 3 grupos de (met)acrilato, preferible grupos acrilato.

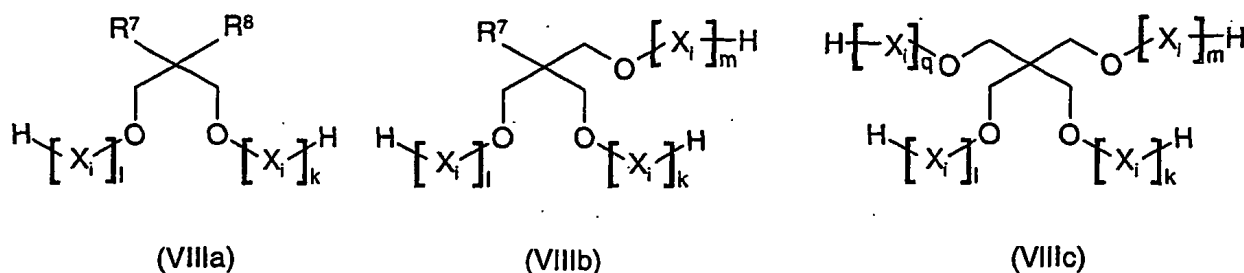
45 Estos pueden ser, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico, correspondientemente con polialcoholes al menos dihídricos.

Polialcoholes adecuados de este tipo son, por ejemplo, polioles al menos dihídricos, poliéter- o poliesteroles o poli(acrilato)-polioles con una funcionalidad de OH promedio de al menos 2, preferible 3 a 10.

50 Ejemplos de compuestos multifuncionales, copolimerizables son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propandiol, diacrilato de 1,3-propandiol, diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,3-butandiol, diacrilato de 1,5-

pentandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, diacrilato de 1,8-octandiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, triacrilato de trimetilolpropano, penta- o hexaacrilato de ditrimetilolpropano, tri- o tetraacrilato de pentaeritritol, di- o triacrilato de glicerina, así como di- y poliacrilatos de alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, o de poliesterpolioles, polieteroles, poli-THF con una masa molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con una masa molecular entre 134 y 1178, polietilenglicol con una masa molecular entre 106 y 898, así como epoxi(met)acrilatos, uretan(met)acrilatos o policarbonat(met)acrilatos.

Otros ejemplos son (met)acrilatos de compuestos de las fórmulas (VIIIa) a (VIIIc),



10 donde

R^7 y R^8 significan independientemente entre sí hidrógeno u opcionalmente alquilo de C_1 - C_{18} sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos,

k, l, m, q significan independientemente entre sí, cada uno, un número entero de 1 a 10, preferible 1 a 5 y particularmente preferible 1 a 3 y

15 cada X_i , para $i=1$ a k, 1 a l, 1 a m y 1 a q, independientemente entre sí, puede seleccionarse 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 $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente del grupo $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y particularmente preferible $-CH_2-CH_2-O-$, donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

20 Allí, alquilo de C_1 - C_{18} sustituido opcionalmente por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos significan, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, ter.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hetadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferible metilo, etilo o n-propilo, muy particularmente preferido metilo o etilo.

25 Preferiblemente se trata aquí de (met)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetilolpentano o pentaeritritol, etoxilados, propoxilados o mezclado etoxilados y propoxilados y principalmente exclusivamente etoxilados una a veinte veces y particularmente preferible tres a diez veces.

Compuestos poimerizables, multifuncionales, preferidos son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propandiol, diacrilato de 1,3-propandiol, diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilatos de poliesterpolioleno, acrilatos de polieterol y triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado una a veinte veces, particularmente preferible etoxilado.

30 Compuestos polimerizables, multifuncionales, muy particularmente preferidos son diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a veinte veces.

35 Poliesterpolioles son conocidos, por ejemplo, de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química industrial de Ullmanns), 4. Edición, volumen 19, páginas 62 a 65. Se prefiere emplear poliesterpolioles que se obtienen por reacción de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y estar sustituidos opcionalmente, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o insaturados. Como ejemplos de éstos pueden mencionarse:

40 Ácido oxálico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecandioico, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido

5 tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maléico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación así como derivados capaces de esterificarse, como anhídridos o ésteres dialquílicos, por ejemplo ésteres de alquilo de C₁-C₄, preferible ésteres de metilo, etilo o n-butilo, de los ácidos mencionados. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH₂)_y-COOH, donde y es un número de 1 a 20, preferible un número par de 2 a 20, particularmente preferible ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico.

10 Como alcoholes polihídricos para la preparación de poliesteres se consideran 1,2-propandiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2-etilhexan-1,3-diol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, 1,6-hexandiol, poli-THF con una masa molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con una masa molecular entre 134 y 1178, poli-1,2-propandiol con una masa molecular entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molecular entre 106 y 458, neopentilglicol, éster de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloleto, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitól (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, que opcionalmente pueden estar alcoxilados, tal como se describió arriba.

20 Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en cuyo caso x es un número de 1 a 20, preferible un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Más preferido es neopentilglicol.

También se toman en consideración policarbonat-dioles, tal como pueden obtenerse mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes con bajo peso molecular mencionados como componentes de síntesis para los poliéster-poliolios.

25 También son adecuados poliesterdioles a base lactona, que son homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferible productos de adición de lactonas, los cuales tienen grupos hidroxilo ubicados en los extremos, a moléculas iniciadoras bifuncionales adecuadas. Como lactonas se consideran aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, en cuyo caso z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de su unidad de metileno también puede estar sustituido por un residuo alquilo de C₁ a C₄. Ejemplos son ε-caprolactona, β-propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftoico o pivalolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes bihídricos de bajo peso molecular mencionados previamente como componentes de síntesis para los poliesterpolioliolios. Los polímeros correspondientes de la ε-caprolactona son particularmente preferidos. También pueden emplearse poliésterdioles o poliéterdioles inferiores como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas, también pueden emplearse los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas. Los compuestos multifuncionales, 35 polimerizables también pueden ser uretano-(met)acrilatos, epoxi-(met)acrilatos o carbonato-(met)acrilatos.

40 Uretano-(met)acrilatos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos o hidroxialquil-viniléteres y opcionalmente agentes extensores de cadena como dioles, polioliolios, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles. Los uretano-(met)acrilatos capaces de dispersarse en agua sin adición de emulsionantes contienen adicionalmente grupos hidrófilos iónicos y/o no iónicos, que se incorporan al uretano mediante componentes de síntesis como, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos.

Los poliuretanos que pueden usarse contienen como componentes de síntesis esencialmente:

- (a) al menos un di- o poliisocianato alifático, aromático o cicloalifático,
- 45 (b) al menos un compuesto con al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo insaturado, polimerizable por radicales libres y
- (c) opcionalmente al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.

Como componente (a) se consideran, por ejemplo, di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad de NCO de al menos 1,8, preferible de 1,8 a 5 y particularmente preferible 2 a 4, así como sus isocianuratos, biuretas, alofanatos y uretidonas.

50 Los diisocianatos son preferiblemente isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos usuales son diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametildiisocianato, decametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato,

diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetan-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.

También pueden presentarse mezclas de los diisocianatos mencionados.

Se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.

Como poliisocianatos se consideran poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, uretdiona-diisocianatos, poliisocianatos que contienen grupos biureta, poliisocianatos que contienen grupos uretano o alofanato, poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina de diisocianatos de alquileo de C₄-C₂₀ de cadena recta o ramificada, diisocianatos cicloalifáticos en total con 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos en total con 8 a 20 átomos de C o sus mezclas.

Los di- y poliisocianatos que pueden emplearse tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso respecto de di- y poliisocianato (mezcla), preferible 15 a 60 % en peso y particularmente preferible 20 a 55 % en peso.

Se prefieren di- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo los diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos previamente mencionados, o sus mezclas.

También se prefieren

1) poliisocianatos que contienen grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Particularmente se prefieren aquí los isocianato-isocianuratos correspondientes alifáticos y/o cicloalifáticos y principalmente aquellos a base de hexametilendiisocianato e isoforondiisocianato. Los isocianuratos aquí presentes son principalmente tris-isocianatoalquil- o tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos o mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido de NCO de 10 a 30 % en peso, principalmente 15 a 25 % en peso y una funcionalidad de NCO promedio de 3 a 4,5.

2) Uretidiona-diisocianatos con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático y/o cicloalifático, preferentemente enlazados de modo alifático y/o cicloalifático y principalmente que se derivan de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Los uretdiondiisocianatos son productos cíclicos de dimerización de diisocianatos. Los uretdiondiisocianatos pueden emplearse en las preparaciones como componentes únicos o en mezcla con otros poliisocianatos, principalmente los mencionados en el punto 1).

3) Los poliisocianatos que tienen grupos biureta con grupos isocianato enlazados de modo aromático, cicloalifático o alifático, preferiblemente enlazados de modo cicloalifático o alifático, principalmente tris(6-isocianatohexil)biureta o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que contienen grupos biureta tienen en general un contenido de NCO de 18 a 22 % en peso y una funcionalidad de NCO promedio de 3 a 4,5.

4) Poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato enlazados de modo aromático, alifático o cicloalifático, preferiblemente enlazados de modo alifático o cicloalifático, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de cantidades excesivas de hexametilendiisocianato o de isoforondiisocianato con alcoholes polihídricos como, por ejemplo, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritrol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,3-propandiol, etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, 1,2-dihidroxiopropano o sus mezclas. Estos poliisocianatos que tienen grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido de NCO de 12 a 20 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,5 a 3.

5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, se derivan preferentemente de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Los poliisocianatos 1) a 6) pueden emplearse en mezcla, también opcionalmente en mezcla con diisocianatos.

Como componente (b) se consideran compuestos que tienen al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo polimerizable por radicales libres.

Grupos reactivos frente a isocianato pueden ser, por ejemplo, -OH, -SH, -NH₂ y -NHR⁹, en cuyo caso R⁹ significa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo.

Los componentes (b) pueden ser, por ejemplo, monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido acrilamidoglicólico, ácido metacrilamidoglicólico o éter vinílico con di- o polioles, que tienen preferentemente 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etandiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentilglicol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propandiol con un peso molecular entre 134 y 400 o polietilenglicol con un peso molecular entre 238 y 458. Además, también pueden usarse ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoethoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamina o dietilentriamina, o ácido vinilacético.

Además, también son adecuados poliéter- o poliésteroles insaturados o poliacrilatopolioles con una funcionalidad de OH promedio de 2 a 10.

Ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son hidroxialquil(met)acrilamidas como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, 5-hidroxi-3-oxapentil(met)acrilamida, N-hidroxialquilmaleinamidas como N-hidroxietilmaleinimida.

Preferiblemente se usan (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,5-pentandiol, mono(met)acrilato de 1,6-hexandiol, mono- y di(met)acrilato de glicerina, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono-, -di- y -tri(met)acrilato de pentaeritritol así como éter de 4-hidroxibutilvinilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-aminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo, (met)acrilato de 4-aminobutilo, (met)acrilato de 6-aminohexilo, (met)acrilato de 2-tioetilo, (met)acrilamida de 2-aminoetilo, (met)acrilamida de 2-aminopropilo, (met)acrilamida de 3-aminopropilo, (met)acrilamida de 2-hidroxietilo, (met)acrilamida de 2-hidroxipropilo o (met)acrilamida de 3-hidroxipropilo. Particularmente se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butandiol y metacrilato de 3-(acriloloxi)-2-hidroxipropilo.

Como componente (c) se consideran compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ o -NHR¹⁰, donde R¹⁰ puede significar, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o ter-butilo.

Estos son, preferiblemente, dioles o polioles, como dioles de hidrocarburo que tienen 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,1-dimetiletan-1,2-diol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, bis-(4-hidroxiciclohexan) isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol, norbornandiol, pinandiol, decalindiol, etc. sus ésteres con ácidos dicarboxílicos de cadena corta, como ácido adípico, ácido ciclohexandicarboxílico, sus carbonatos, preparados mediante reacción de los dioles con fosgeno o mediante transesterificación con dialquil- o diarilcarbonatos, o diaminas alifáticas como metilen-, e isopropiliden-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexan-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polifuncionales, aminoalcoholes secundarios o primarios, como etanolamina, dietanolamina, monopropanolamina, dipropanolamina, etc. o tioalcoholes como tioetilenglicol.

También son concebibles dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, 1,2- y 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 2-metil-1,5-pentandiol, 2-etil-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, dipentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol y sorbitol, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-aminoetoxi)etanol, bisfenol A, o butantritol.

También son adecuados poliéter- o poliésteroles insaturados o poliacrilatopolioles con una funcionalidad OH promedio de 2 a 10, así como poliaminas, como por ejemplo polietilenimina o polímeros que contienen grupos amino libres de, por ejemplo, poli-N-vinilformamida.

Particularmente son adecuados aquí los dioles cicloalifáticos como, por ejemplo, bis-(4-hidroxiciclohexan)isopropilideno, tetrametilciclobutandiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, ciclooctandiol o norbornandiol.

Los poliuretanos utilizables se obtienen mediante la reacción de los componentes (a), (b) y (c) entre sí.

5 En este caso, la composición molar (a):(b):(c) por 3 moles de grupos isocianato reactivos en (a) pueden seleccionarse por lo regular para que sean cualquiera; preferiblemente es como sigue:

(b) 1,5 - 3,0, preferible 2,0 - 2,9, particularmente preferible 2,0 = 2,5 y principalmente 2,0 - 2,3 mol de grupos reactivos frente a isocianato, así como

10 (c) 0 - 1,5, preferible 0,1 - 1,0, particularmente preferible 0,5 - 1,0 y principalmente 0,7 - 1,0 mol de grupos reactivos frente a isocianato.

Al usar los poliuretanos en sistemas acuosos es preferible que esencialmente todos los grupos isocianato presentes reaccionen.

15 La formación del producto de adición de compuesto que contiene grupos isocianato y del compuesto que contiene grupos reactivos frente a los grupos isocianato se efectúa por lo regular mezclando los componentes en cualquier secuencia, opcionalmente a temperatura elevada.

Se prefiere aquí adicionar el compuesto, que contiene grupos reactivos frente a grupos isocianato, al compuesto que contiene grupos isocianato, preferiblemente en varios pasos.

20 Particularmente preferible se carga inicialmente el compuesto que contiene grupos isocianato y se adicionan los compuestos que contienen grupos reactivos frente a isocianato. Principalmente se carga inicialmente el compuesto que contiene grupos isocianato (a) y a continuación se adiciona (b). Después pueden adicionarse opcionalmente otros componentes deseados.

Por lo regular la reacción se realiza a temperaturas entre 5 y 100 °C, preferible entre 20 a 90 °C y particularmente preferible entre 40 y 80°C y principalmente entre 60 y 80 °C.

En este caso se prefiere operar en condiciones anhidras.

25 Anhidro significa aquí que el contenido de agua en el sistema de reacción no es más de 5 % en peso, preferible no más de 3 % en peso y particularmente preferible no más de 1 % en peso.

La reacción puede realizarse en presencia de al menos un gas inerte adecuado, por ejemplo nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o similares, aunque esto por lo general no se requiere.

30 La reacción también puede realizarse en presencia de un solvente inerte, por ejemplo acetona, iso-butilmetilcetona, tolueno, xileno, acetato de butilo o acetato de etoxietilo.

Los (met)acrilatos de uretano tienen preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 20 000, principalmente de 500 a 10 000, particularmente preferible de 600 a 3000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación de gas con tetrahidrofurano y poliestireno como patrón).

35 Los (met)acrilatos de uretano tienen preferentemente un contenido de 1 a 5, particularmente preferible de 2 a 4 moles de grupos (met)acrilo por 1000 g de (met)acrilato de uretano.

Los epoxi(met)acrilatos pueden obtenerse mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos se toman en consideración, por ejemplo, olefinas epoxidadas, éteres de glicidilo aromáticos, o éteres de glicidilo alifáticos, preferible aquellos de éteres de glicidilo aromáticos o alifáticos.

40 Olefinas epóxicas pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorohidrina, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorohidrina, particularmente se prefiere óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorohidrina y muy particularmente preferible óxido de etileno y epiclorohidrina.

45 Éteres de glicidilo aromáticos son, por ejemplo, éter de bisfenol-A-diglicidilo, éter de bisfenol-F-diglicidilo, éter de bisfenol-B-diglicidilo, éter de bisfenol-S-diglicidilo, éter de hidroquinona-diglicidilo, productos de alquilación de fenol/diciclopentadieno, por ejemplo 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno) (CAS-No.

[13446-85-0]), tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano isómeros) CAS-No. [66072-39-7]), novolacas epóxicas a base de fenol (CAS-No. [9003-35-4]) y novolacas epóxicas a base de cresol (CAS-No. [37382-79-9]).

Éteres de glicidilo alifáticos son, por ejemplo, éter de 1,4-butandioldiglicidilo, éter de 1,6-hexandioldiglicidilo, éter de trimetilolpropantriglicidilo, éter de pentaeritritoltetraglicidilo, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (CASNo. [27043-37-4]), éter de diglicidilo de polipropilenglicol (α,ω -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropilen) (CAS-No. [16096-30-3]) y de bisfenol hidrogenado A (2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano, CAS-No. [13410-58-7]).

Los epoxi(met)acrilatos y éteres de epoxivinilo tienen preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de 200 a 20000, particularmente preferible de 200 a 10000 g/mol y muy particularmente preferible de 250 a 3000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrilato o de éteres de vinilo es preferentemente de 1 a 5, particularmente preferible de 2 a 4 por 1000 g de epoxi(met)acrilato o éter de vinilo epoxidado (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como agente de elución).

(Met)acrilatos de carbonato contienen en promedio preferentemente 1 a 5, principalmente 2 a 4, particularmente preferible 2 a 3 grupos de (met)acrilato y muy particularmente preferible 2 grupos de (met)acrilato.

El peso molecular promedio M_n de los (met)acrilatos de carbonato es preferentemente menor a 3000 g/mol, particularmente preferible menor a 1500 g/mol, particularmente preferible menor a 800 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, solvente tetrahidrofurano).

Los (met)acrilatos de carbonato pueden obtenerse de manera sencilla mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polihídricos, preferentemente bihidricos (dioles, por ejemplo hexandiol) y esterificación a continuación de los grupos OH libres con ácido (met)acrílico o también transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, tal como se describe, por ejemplo, en EP-A 92 269. También pueden obtenerse mediante reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polihídricos, por ejemplo alcoholes bihidricos.

De manera análoga, también pueden obtenerse carbonatos de éter vinílico haciendo reaccionar un éter de hidroxialquilvinilo con ésteres de ácido carbónico así como opcionalmente alcoholes bivalentes.

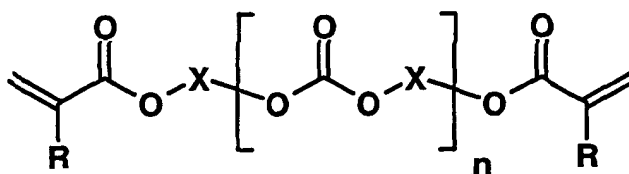
También son concebibles (met)acrilatos o éteres de vinilo de policarbonatopoliololes tal como el producto de reacción de uno de los mencionados di- o poliols y un éster de ácido carbónico así como de un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo o de un éter de vinilo.

Ésteres de ácido carbónico adecuados son, por ejemplo, carbonato de etileno, 1,2- o 1,3-propileno, éster dimetílico, dietílico o dibutílico de ácido carbónico.

(Met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados son, por ejemplo, 2-hidroxietyl-(met)acrilato, (met)acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono- y di(met)acrilato de glicerina, mono- y di(met)acrilato de trimetilolpropano así como mono-, di- y tri(met)acrilato de pentaeritritol.

Éteres de vinilo que contienen grupos hidroxilo adecuados son, por ejemplo, éter de 2-hidroxietylvinilo y éter de 4-hidroxibutylvinilo.

(Met)acrilatos de carbonato particularmente preferidos son aquellos de la fórmula:



donde R representa H o CH_3 , X representa un grupo alquileno de C_2 - C_{18} y n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente 1 a 3.

R representa preferentemente H y X representa preferentemente alquileno de C_2 a C_{10} , por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, particularmente preferible alquileno de C_4 a C_8 . Muy particularmente preferible X representa alquileno de C_6 .

Los (met)acrilatos de carbonato son preferentemente (met)acrilatos de carbonato alifáticos.

Entre los compuestos polimerizables, multifuncionales particularmente se prefieren (met)acrilatos de uretano.

Otro objeto de la presente invención son composiciones de recubrimiento capaces de curar por radiación, las cuales contienen

- al menos un compuesto de las fórmulas (I), (II), (III), (V) o (V1),
- 5 - al menos un compuesto con uno o más de un enlace doble polimerizable por radicales libres,
- opcionalmente al menos un fotoiniciador,
- al menos un compuesto con más de un grupo hidroxilo y/o amino,
- opcionalmente al menos un compuesto con un grupo hidroxilo o amino,
- opcionalmente al menos un compuesto de estaño organometálico o al menos un compuesto de cesio y
- 10 - opcionalmente otros aditivos típicos para lacas.

Los fotoiniciadores pueden ser fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

- 15 Se consideran, por ejemplo, mono- o bisacilfosfinóxidos, tal como se describen, por ejemplo, en EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinóxido (Lucirin® TPO de la BASF AG), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato (Lucirin® TPO L de la BASF AG), bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinóxido (Irgacure® 819 de la empresa Ciba Spezialitätenchemie), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. Como ejemplos pueden
- 20 mencionarse benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilanttraquinona, ter-butilanttraquinona, éster de ácido anttraquinoncarboxílico, benzaldehído, α -tetratona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, éter benzoin-iso-butílico, cloroxantenona, éter de benzointetrahidropiraniol, éter benzoin-metilico, éter benzoin-etílico, éter benzoin-butílico, éter benzoin-iso-propílico, éter 7-H-benzoin-metilico, benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-
- 25 dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o metoxibenzofenona, trifenilfosfina, trio-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-on, anttraquinonas como 2-metilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-ter-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilanttraquinona y 2,3-butandiona.
- 30 También son adecuados fotoiniciadores que no amarillea o que amarillea poco, del tipo de éster de ácido fenilgloxílico, como se describe en DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

- Entre estos fotoiniciadores se prefieren óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinóxido, benzofenona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona. Compuestos con más de un grupo hidroxilo y/o
- 40 amino son, por ejemplo, los arriba mencionadas poliesteroles, poliéteroles o poliacrilatpoliioles.

- También se consideran poliaminas. Las aminas adecuadas para esto son en general aminas polifuncionales del rango de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, los cuales contienen al menos dos grupos amino primarios, dos secundarios o uno primario y uno secundario. Ejemplos de esto son diaminas como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-
- 45 aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano o aminas superiores como trietilentetramina, tetraetilenpentamina o aminas poliméricas como polietilen-aminas, poli-acrilonitrilos hidrogenados o poli-N-vinilformamidas al menos parcialmente hidrogenados, respectivamente con un peso molecular de hasta 2000, preferible de hasta 1000 g/mol.

Además, para interrumpir la cadena pueden emplearse en cantidades inferiores compuestos con un grupo hidroxilo o amino. Sirven principalmente para delimitar el peso molecular. Ejemplos de monoalcoholes son metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, ter-butanol, éter etilenglicolmonometílico, éter etilenglicolmonoetilico, éter 1,3-propandiolmonometílico, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) y 2-etilhexanol. Ejemplos de monoaminas son metilamina, etilamina, iso-propilamina, n-propilamina, n-butilamina, iso-butilamina, sec-butilamina, ter-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, 2-etilhexilamina, estearilamina, cetilamina o laurilamina.

Como otros aditivos típicos para lacas pueden usarse, por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes, activadores (acelerantes), materiales de carga, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos.

Además pueden adicionarse uno o varios iniciadores térmicamente activables, por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-ter-butilo, azobis-iso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-iso-propilo, peroctoato de ter-butilo, benzopinacol, así como, por ejemplo, aquellos iniciadores térmicamente activables que tienen un tiempo de valor medio a 80°C de más de 100 horas, como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados, los cuales pueden obtenerse comercialmente bajo el nombre comercial ADDID 600 de la empresa Wacker o amino-N-óxidos que contienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo, etc. Otros ejemplos de iniciadores adecuados se describen en "Polymer Handbook", 2. Edición, Wiley & Sons, New York.

Como espesantes se consideran, además de los (co)polímeros que (co)polimerizan mediante radicales libres, espesantes orgánicos e inorgánicos usuales como la hidroximetilcelulosa o la bentonita.

Como formadores de quelato pueden usarse, por ejemplo, ácido etilendiaminacético y sus sales así como β -dicetonas.

Materiales de carga adecuados comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse por hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra silícica, talco, silicatos de aluminio, silicato de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

Estabilizantes adecuados comprenden absorbentes típicos UV tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (éstos últimos pueden obtenerse como las marcas Tinuvin® de la Ciba-Spezialitätchenmie) y benzofenonas. Estas pueden emplearse solas o con agentes de captura de radicales adecuados, por ejemplo aminas estéricamente impedidas como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-diter-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacinato. Los estabilizantes se emplean usualmente en cantidades de 0,1 a 5,0 % en peso, respecto de los componentes sólidos contenidos en la preparación.

El recubrimiento de los sustratos con las masas de recubrimiento de la invención se efectúa de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia, en cuyo caso se aplica una composición de recubrimiento según la invención o una formulación de laca que la contiene sobre el sustrato a recubrir, con el espesor deseado y opcionalmente se seca. Esta operación puede repetirse, si se desea, una o más veces. La aplicación sobre el sustrato puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo aspergiendo, emplasteciendo, aplicando con rascador, con rodillos, vertiendo, laminando, aspergiendo por atrás o por coextrusión. La aplicación del medio de recubrimiento también puede efectuarse electrostáticamente en forma de polvo (laca en polvo). El espesor del recubrimiento se encuentra por lo regular en un rango de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferentemente 10 a 200 g/m².

También se divulga un método para recubrir sustratos en el que una composición de recubrimiento de la invención, o una formulación de pintura que la contiene, opcionalmente con otros aditivos típicos de laca se mezcla con resinas capaces de curar térmicamente, químicamente o por radiación, se aplica sobre el sustrato y opcionalmente se seca, se endurece con rayos de electrones o exposición a UV en atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente en un gas inerte, se trata térmicamente opcionalmente a temperaturas hasta niveles de la temperatura de secado y después a temperaturas hasta 160°C, preferible entre 60 y 160 °C.

El método para recubrir sustratos puede realizarse de tal manera que después de aplicar la composición de recubrimiento de la invención, o una formulación de pintura que la contiene, se trata térmicamente primero a temperaturas hasta 160°C, preferible entre 60 y 160 °C, y después se endurece con rayos de electrones o exposición a UV en atmósfera de aire o preferible en gas inerte.

El curado de la película formada sobre el sustrato puede realizarse, si se desea, exclusivamente de modo térmico. Sin embargo, en general los recubrimientos curan tanto por radiación, con radiación rica en energía, como también térmicamente.

El curado también puede efectuarse de manera adicional a, o en lugar de, el curado térmico mediante radiación NIR, en cuyo caso como radiación NIR se designa aquí la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de 760 nm a 2,5 μm , preferible de 900 a 1500 nm.

5 Opcionalmente, cuando se aplican varias capas del agente de recubrimiento una sobre otra, después de cada operación de recubrimiento puede efectuarse un curado por NIR, térmicamente y/o por radiación.

10 Como fuentes de radiación para el curado son adecuadas, por ejemplo, lámparas de mercurio a baja presión, a media presión y lámpara a alta presión así como tubos fluorescentes, lámparas a pulsos, lámparas de haluro de metal, instalaciones de flash electrónicos, por lo cual es posible un curado de radiación sin iniciador, o radiador excímero. El curado por radiación se efectúa por exposición a radiación rica en energía, es decir radiación UV o luz del día, preferentemente luz en el rango de longitud de onda de $\lambda=200$ a 700 nm, particularmente preferible de $\lambda=200$ a 500 nm y muy particularmente preferible $\lambda=250$ a 400 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones; 150 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven, por ejemplo, lámparas a vapor de mercurio a alta presión, láser, lámparas pulsadas (luz de flash), lámparas de halógeno o radiadores de excímeros. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación en el curado de UV se encuentra en el rango de 80 a 3000 mJ/cm^2 .

15 Obviamente también es posible emplear varias fuentes de radiación para el curado, por ejemplo dos a cuatro. Estas también pueden irradiar respectivamente en diferentes rangos de longitud de onda.

20 La irradiación también puede realizarse opcionalmente excluyendo el oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión. Además, la irradiación puede efectuarse cubriendo la composición de recubrimiento con medios transparentes. Los medios transparentes son, por ejemplo, películas plásticas, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. Particularmente se prefiere una irradiación en la forma en que se describe en la DE-A 199 57 900.

Otro objeto de la invención es un método para recubrir sustratos en cuyo caso

25 i) un sustrato se recubre con una composición de recubrimiento o formulación de laca, tal como se ha descrito previamente,

ii) se retiran componentes volátiles de la composición para recubrimiento o de la formulación de laca para la formación de película en condiciones en las el iniciador todavía forma esencialmente pequeños radicales libres.

30 iii) opcionalmente se irradia la película formada en el paso ii) con radiación rica en energía, en cuyo caso la película cura previamente, y a continuación el objeto recubierto con la película curada previamente se maquina opcionalmente o la superficie de la película curada previamente se pone en contacto con otro sustrato,

iv) la película cura finalmente de manera térmica.

En tal caso, los pasos iv) y iii) también pueden realizarse en secuencia inversa, es decir la película puede curar primero térmicamente y después con radiación rica en energía.

35 Los datos de ppm y porcentaje usados en este documento se refieren, si no se indica algo diferente, a porcentajes en peso y en ppm.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar pero ésta no se restringe a estos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

40 En un matraz de reacción de cuatro cuellos de 250 ml, equipado con puente de destilación y condensador de Liebig y mezclador, se cargaron 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 disueltos en 4,74 g de acetato de n-butilo y se lleva a una temperatura interna de 110 °C. El metanol generado se retira por destilación.

Conversión después de 300 minutos: 25 % del acrilato de 2-hidroxietilo, 4 % de 2,4,6-tris(2-etoxiacrilato-carbamoil)-1,3,5-triazina (HPLC).

45 **Ejemplo 1**

5 En un matraz de reacción de cuatro cuellos de 250 ml, equipado con puente de destilación y condensador de Liebig y mezclador se cargaron 6,0 g de 2,4,6-tris(metilcarbamoil)-1,3,5-triazina, 6,97 g de acrilato de 2-hidroxietilo, 12,5 mg de 4-metoxifenol, 4 mg de 2,6-di-t-butil-p-cresol y 0,3 mg de fenotiazina así como 0,96 mg de acetato de cesio disueltos en 12,32 g de acetato de n-butilo y se lleva a una temperatura interna de 110 °C. El metanol generado se retira por destilación.

Conversión después de 300 minutos: 50 % del acrilato de 2-hidroxietilo, 17 % de 2,4,6-tris(2-etoxiacrilato-carbamoil)-1,3,5-triazina (HPLC).

Ejemplo 2

10 Una suspensión de 0,136 g de p-metoxifenol, 0,045 g de di-ter-butil-p-cresol, 0,003 g de fenotiazina, 0,016 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL), 2,4,6-tris(alcoxicarbamoil)-1,3,5-triazina, diol y/o poliesterol así como acrilato de hidroxietilo (HEA), como se indica en la tabla, en 30,0 ml de metilisobutilcetona (MIBK) se revolvió por 4 horas a 112 °C de temperatura de baño. A continuación, la mezcla de reacción se destiló a una temperatura de baño de 52 °C y un vacío de 750 mbar por 2 horas. Se obtuvo una solución de resina transparente. Las cantidades molares empleadas pueden encontrarse en la tabla 2.

15 Ensayos de películas

Las soluciones de resina se ajustaron adicionando metilisobutilcetona a una viscosidad de cerca de 3,5 Pas y se mezclaron con 4 por ciento en peso (respecto del contenido de sólido) de 2-hidroxietil-2-metil-1-fenil-propan-1-ona como fotoiniciador (Darocur® 1173 de la empresa Ciba Spezialitätenchemie). Las composiciones de recubrimiento se aplicaron con ayuda de un rascador tipo caja sobre el sustrato respectivo y se secaron por 30 minutos a 60 °C para retirar el solvente.

20 Los recubrimientos curaron térmicamente mediante acondicionamiento térmico por 30 minutos o expuestos bajo una lámpara no dotada de mercurio de alta presión (potencia 120 W/cm) con una distancia de lámparas hacia el sustrato de 12 cm y una velocidad de banda de 10 m/min aproximadamente a una temperatura de 100 °C o expuestos primero y a continuación curados térmicamente.

25 La dureza de péndulo (PD) se determinó según DIN 53157 y es una medida para la dureza del recubrimiento. El resultado se reporta en segundos hasta que el péndulo llega al reposo (s). Altos valores en la prueba denotan altos valores. Las películas para determinar la dureza de péndulo se aplicaron con ayuda de un rascador tipo caja sobre vidrio. El grosor de capa antes del curado fue de 100 µm.

30 La embutición de Erichsen (ET) se determinó de acuerdo con DIN 53156 y es una medida para la flexibilidad y la elasticidad. El resultado se reporta en milímetros (mm). Altos valores significan alta flexibilidad. Las películas para determinar la embutición de Erichsen se aplicaron con ayuda de un rascador en espiral sobre lata. El grosor de la capa antes del curado es de 50 µm.

Tabla 1

Ejemplo	2,4,6-Tris(alcoxi-carbamoil)-1,3,5-triazina (mol)	HEA (mol)	Diol (mol)	Curado	PD(s)	ET (mm)
2	0,4 1)	1,2	0,2 A	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	8 10 39	9,8 9,9 9,8
3	0,21)	0,6	0,05 A	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	17 21 76	9,8 9,8 9,4
4	0,11)	0,6	0,025 A	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	54 36 170	9,7 7,2 7,3
5	0,12)	0,3	-	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	46 200 235	5,1 1,2 2,1
6	0.1 2)	0,3	0,125 A	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	60 83 182	9,8 6,1 1,1

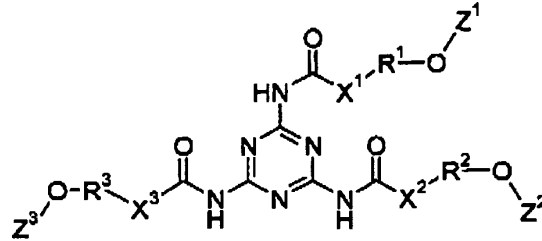
(continuación)

Ejemplo	2,4,6-Tris(alcoxi-carbamoil)-1,3,5-triazina (mol)	HEA (mol)	Diol (mol)	Curado	PD(s)	ET (mm)
7	0,4 ²⁾	1,2	0,008 A	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	126 153 235	5,1 1,1 3,8
8	0,4 ²⁾	1,2	0,2 B	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	221 161 242	3,5 2,3 2,1
9	0,1 ²⁾	0,3	6,7 A 0,0067 B	térm. fotoquím. fotoquím.+ térm.	66 129 210	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 (proporción molar metil:butil=60:40) A Poliéster de 1 mol de ácido adípico, 1 mol de ácido isoftálico y 2 mol de 1,6-hexandiol, masa molecular alrededor de 1000 g/mol B 1,4-Butandiol						

5 Los ejemplos muestran que un curado completo se logra solo mediante combinación de reticulación térmica y fotoquímica. De esta manera se obtienen recubrimientos extraordinariamente duros con los compuestos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. 1,3,5-Triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la fórmula (I),



donde

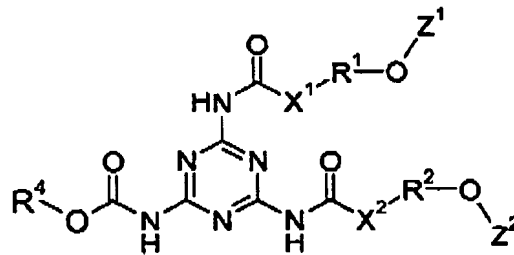
5 R¹, R² y R³ significan respectivamente, independientemente entre sí, un residuo orgánico bivalente,

X¹, X² y X³ significan respectivamente, independientemente entre sí, oxígeno o nitrógeno sustituido o no sustituido (NR),

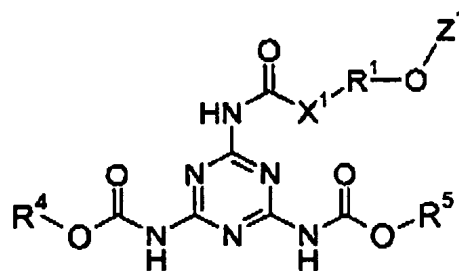
R significa hidrógeno o alquilo de C₁ - C₂₀ y

Z¹, Z² y Z³ significan respectivamente, independientemente entre sí, vinilo, metacrililo o acrililo.

10 2. 1,3,5-Triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas de la fórmula (II)



y de la fórmula (III)

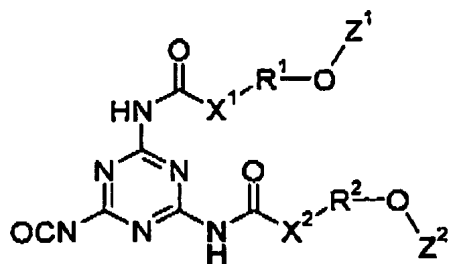


donde

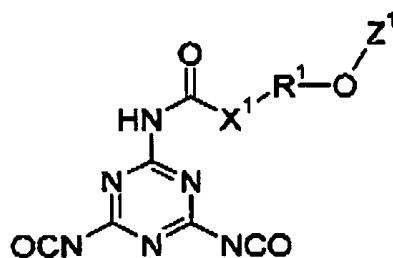
15 X¹, X², Z¹, Z², R¹ y R² tienen el mismo significado tal como se mencionan en la reivindicación 1, y

R⁴ y R⁵ significan respectivamente, independientemente entre sí, alquilo de C₁ - C₄.

3. 1,3,5-Triazina-carbamatos y 1,3,5-triazina-ureas que contienen isocianato de la fórmula (V)



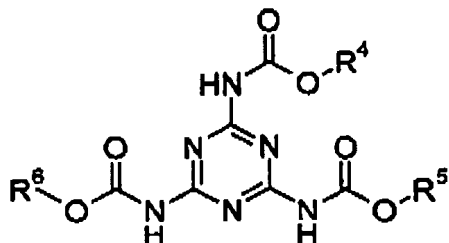
y fórmula (VI)



donde

5 X^1 , X^2 , Z^1 , Z^2 , R^1 y R^2 tienen el mismo significado como se mencionan en la reivindicación 1.

4. Método para preparar compuestos de la fórmula (I), (II) y (III) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 mediante la reacción de compuestos de la fórmula (IV),



donde

10 R^4 , R^5 y R^6 pueden ser, respectivamente, independientemente entre sí, alquilo de $C_1 - C_4$,

con alcoholes o aminas de la fórmula (VII)

$Z^1-O-R^1-X^1-H$, o $Z^2-O-R^2-X^2-H$ o $Z^3-O-R^3-X^3-H$,

donde X^1 , X^2 , X^3 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , R^2 y R^3 tienen el mismo significado como en la reivindicación 1.

15 5. Método para preparar de compuestos de la fórmula (I), (II) y (III) tal como se definen en la reivindicación 1 o 2 mediante reacción de 2,4,6-triisocianato-[1,3,5]triazina con alcoholes o aminas de la fórmula (VII), tal como se define en la reivindicación 4, y en el caso de los compuestos (II) y (III) mediante reacción simultáneamente, previa o posterior con alcoholes de la fórmula R^4OH o R^5OH , donde R^4 y R^5 pueden ser respectivamente, independientemente entre sí, alquilo de $C_1 - C_4$.

20 6. Método para la preparación de compuestos de las fórmulas (V) o (VI) de acuerdo con la reivindicación 3 mediante reacción de 2,4,6-triisocianato-[1,3,5]triazina con alcoholes o aminas de la fórmula (VII) tal como se define en la reivindicación 4.

7. Agentes de recubrimiento que contiene al menos un compuesto de la fórmula (I) y/o la fórmula (II) y/o fórmula (III) y/o fórmula (V) y/o fórmula (VI) tal como se define en la reivindicación 1, 2 o 3.

8. Uso de los compuestos de la fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 en el curado por radiación.

9. Uso de compuestos de la fórmula (II) y/o fórmula (III) y/o fórmula (V) y/o fórmula (VI) tal como se definen en la reivindicación 2 o 3 en el curado por dual-cure.