

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 478**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C07D 251/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2011** **PCT/EP2011/062021**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012** **WO12016803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2011** **E 11733835 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016** **EP 2601179**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina**

30 Prioridad:

05.08.2010 EP 10172024

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

KUNST, ANDREAS;
GARNIER, SEBASTIEN;
GEHRINGER, LIONEL y
LÖFFLER, ACHIM

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 611 478 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de amino-1,3,5-triazin-polieteroles (en lo sucesivo denominados alcoxilatos de aminotriazina), principalmente de 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-polieteroles (también llamados alcoxilatos de melamina), así como a los polieteroles de amino-1,3,5-triazina que pueden prepararse de acuerdo con la invención y a sus usos.

Estado de la técnica:

La preparación de aminotriazinas alcoxiladas es conocida en teoría. El documento US 3812122 describe un procedimiento en el cual se hacen reaccionar aminotriazinas con óxidos de alquileo en presencia de catalizadores básicos, en N,N-dialquilcarboxamidas como solventes, a temperaturas de 90 - 200°C.

El documento US 3328321 describe que los alcoxilatos de melamina pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de melamina con carbonato de etileno u óxidos de alquileo en presencia de catalizadores básicos y solventes tales como éter dimetílico de dietilenglicol, dimetilformamida y otros.

El documento US 3438986 describe un procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina mediante la reacción de aminotriazinas con óxidos de alquileo en presencia de arildiaminas como solventes.

En el documento GB 1064148 se ha descrito que la reacción de aminotriazinas en condiciones básicas con óxidos de alquileo también puede efectuarse en presencia de polioles aromáticos, saturados o insaturados. Sin embargo, el uso de melamina requiere la presencia adicional de un solvente inerte como sulfóxido de dimetilo.

El documento DE 3412082A1 describe la reacción de aminotriazinas con óxidos de alquileo sin la presencia de un catalizador y sin el uso de un solvente inerte. Sin embargo, en este procedimiento se emplea al menos un alcohol alifático y/o cicloalifáticos 2- a 6-hídrico como co-iniciador.

El documento EP 0 051 734 A1 divulga un procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina mediante la reacción de hidróxidos de aminotriazina con óxidos de alquileo.

El documento US 4,356,304 A describe un procedimiento para la preparación de poliamino-1,3,5-triazinas oxialquiladas.

El documento WO 2009/144274 A2 se trata de moléculas anfifílicas con un núcleo de triazina.

Los procedimientos que han sido descritos en los documentos listados antes presentan desventajas serias. O bien se requiere a) la presencia de un solvente inerte, polar y por lo tanto, en términos generales, también con un alto punto de ebullición (dimetilformamida o sulfóxido de dimetilo), que después de la reacción tienen que separarse nuevamente del producto de manera laboriosa, y/o b) la presencia de al menos un co-iniciador modificado con grupos hidroxilo o amino, lo cual conduce a una mezcla de un alcoxilato de aminotriazina y del alcoxilato del co-iniciador en el producto. Por lo tanto, el alcoxilato de aminotriazina se contamina con el alcoxilato de co-iniciador. Puesto que la separación de los solventes polares con alto punto de ebullición está asociada con un esfuerzo considerable desde el punto de vista técnico procedimental y la presencia de un alcoxilato de co-iniciador tiene un efecto negativo en las propiedades del producto, los productos de este tipo a la fecha no han logrado imponerse en el mercado.

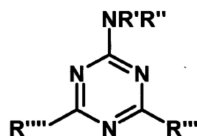
Por lo tanto, un objeto de la presente invención es desarrollar un procedimiento alternativo para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina el cual a) pueda proceder sin el uso de solventes inertes y b) por el cual puedan obtenerse alcoxilatos de aminotriazina, los cuales no contengan otros polieteroles como impurezas.

Descripción de la invención:

El objetivo mencionado antes pudo lograrse de manera sorprendente mediante las combinaciones de características de las reivindicaciones.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina, en el cual al menos un alcoxilato de aminotriazina (a) se mezcla con al menos una aminotriazina (b), en cuyo caso la aminotriazina (b) es 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, y se hace reaccionar con al menos un óxido de alquileo (c); el alcoxilato de aminotriazina (a) puede prepararse mediante reacción de al menos una aminotriazina (d) con al menos un óxido de alquileo (e) y/o al menos un carbonato de alquileo (g), y opcionalmente al menos un alcoxilato de aminotriazina (f).

En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, el alcoxilato de aminotriazina (a) se selecciona del grupo que comprende productos de reacción de al menos un compuesto de la siguiente fórmula:



- 5 en la cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a C22 ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, en la cual R se selecciona de H, cadenas de alquilo de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo o una mezcla de compuestos que tienen esta fórmula, con al menos un óxido de alquileo (h).

El alcoxilato de aminotriazina (a) de la primera mezcla de reacción puede prepararse de acuerdo con uno de los procedimientos descritos antes en los documentos de patentes citados.

- 10 Además, el alcoxilato de aminotriazina (a) de la primera mezcla de reacción puede prepararse mediante las siguientes etapas procedimentales: 1.) reacción de una aminotriazina con solución acuosa de KOH o NaOH con la eliminación subsiguiente del agua mediante separación al vacío, 2.) Reacción de la sal metálica resultante de la aminotriazina con óxidos de alquileo, 3.) Neutralización del producto de reacción (preferiblemente con ácidos de Brönstedt tales como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, aunque también CO₂ o Makrosorb® (por ejemplo Makrosorb® MP5, un silicato de magnesio de la compañía INEOS Silicas, especialmente desarrollado para purificación de polioles)), 4.) Eliminación de la sal de neutralización del paso 3 y de la aminotriazina no reaccionada del paso 2 del alcoxilato de aminotriazina mediante filtración. El alcoxilato de aminotriazina neutralizado de esta manera puede emplearse como producto de partida (a) del procedimiento descrito antes.
- 15

El alcoxilato de aminotriazina (a) puede prepararse en presencia o en ausencia de un catalizador.

- 20 En una forma de realización del procedimiento según la invención se prepara el alcoxilato de aminotriazina (a), el producto de partida del procedimiento de la invención, en presencia de un solvente. En este caso preferiblemente se eliminan residuos del solvente mediante procedimientos habituales antes del uso del alcoxilato de aminotriazina (a) en el procedimiento de la invención para preparar alcoxilatos de aminotriazina.

- 25 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el alcoxilato de aminotriazina (a) se prepara en ausencia de un solvente.

- Procedimientos similares también son conocidos por el especialista bajo la denominación "procedimientos de talón" que se caracterizan porque en la mezcla de reacción una parte del producto de reacción de la anterior mezcla de reacción se carga previamente junto con el componente de partida, en este caso la aminotriazina. Mediante este paso procedimental se mejora la solubilidad del iniciador ya que el producto de reacción actúa como solubilizante, lo cual conduce a que la reacción transcurra de manera completa y no quede aminotriazina sin reaccionar en el producto de reacción. La aminotriazina no reaccionada en el producto de reacción es una desventaja ya que se encuentra presente en forma sólida en el producto de reacción y se produce una separación de fases con el producto líquido de reacción.
- 30

- Además, en muchos casos no se requiere una adición de un catalizador durante el procedimiento de la invención ya que las funcionalidades amino de las aminotriazinas actúan de modo autocatalítico en la etapa de adición de los óxidos de alquileo.
- 35

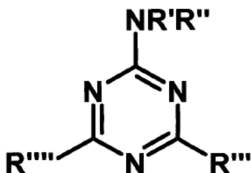
- El procedimiento de la invención proporciona de esta manera una ventaja económica, entre otras, puesto que en muchos casos no se requiere catalizador; además, en la aplicación correspondiente pueden emplearse directamente los productos en forma pura y sin necesitar un esfuerzo adicional de purificación que se necesita en los procedimientos convencionales debido a los solventes o impurezas con alto punto de ebullición por los co-iniciadores. En contraste con los procedimientos de talón ya conocidos, en este caso puede prescindirse además de la adición de un catalizador de alcoxilación.
- 40

- Sin embargo, puesto que la reacción auto-catalítica por lo regular está limitada respecto del peso molecular a lograrse, es posible la continuación de la reacción del producto de reacción del procedimiento descrito con óxido de alquileo incluso en presencia de catalizadores básicos como hidróxidos de metal alcalino, alcóxidos o aminas de metal alcalino, como dimetiletanolamina o imidazol.
- 45

- Como amino-triazinas (d) se toman en consideración todas las aminotriazinas que contienen enlazado al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos amino en la molécula. Estas son, a manera de ejemplo, aminotriazinas sustituidas con residuos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen 1 a 18 átomos de carbono, como: 6-metil-, 6-etil-, 6-n-propil-, 6-isopropil-, 6-butil-, 6-hexil-, 6-nonil-, 6-estearil-, 6-butenil-, 6-ciclohexil-, 6-fenil-, 6-dimetilamino-
- 50

2,4-diamino-1,3,5-triazina. Además, pueden usarse aminotriazinas hidroxi-sustituidas tales como, por ejemplo, la 6-hidroxi-2,4-diamino-1,3,5-triazina (ammelina). De manera preferente se usan aminotriazinas de difícil disolución y de alto punto de fusión como, por ejemplo, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 6-fenil-2,4-diamino-1,3,5-triazina y principalmente melamina. Las aminotriazinas pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

- 5 Como aminotriazina (d) también puede emplearse un compuesto de la siguiente fórmula:

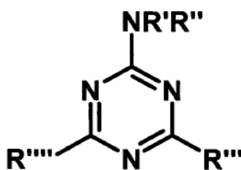


- 10 en la cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a C22, ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, en la cual R se selecciona de H, cadenas de alquilo de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo o una mezcla de compuestos con esta fórmula.

En tal caso las aminotriazinas (b) y (d) pueden ser iguales o diferentes.

De manera preferida se emplea 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (también llamada melamina) como aminotriazina (d).

- 15 En una forma preferida de realización del procedimiento de la invención para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina el alcoxilato de aminotriazina (f) se selecciona del grupo que comprende productos de reacción de al menos un compuesto de la siguiente fórmula:



- 20 en la cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a 22 ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, en la cual R se selecciona de H, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo o una mezcla de compuestos que tienen esta fórmula, con al menos un óxido de alquileo (i).

En una forma de realización del procedimiento según la invención se encuentra presente el alcoxilato de aminotriazina (f).

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el alcoxilato de aminotriazina (f) no se encuentra presente.

- 25 Los óxidos de alquileo (c), (e), (h) y (i) se seleccionan preferiblemente, cada uno de manera independiente uno de otro, del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, glicidol y mezclas de los mismos. También pueden emplearse óxido de 2,3-penteno, óxido de 1,2-hexeno, óxidos de ciclohexeno, éter de glicidilo y/o monóxido de butadieno o mezclas de los mismos. En este caso se prefieren de manera particular, respectivamente,
- 30 óxido de propileno y óxido de etileno.

El carbonato de alquileo (g) se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de glicerina y mezclas de los mismos.

- 35 La reacción de la aminotriazina con óxidos de alquileo en presencia de alcoxilatos de aminotriazina se efectúa de preferencia a temperaturas entre 100 y 200 °C, de modo particularmente preferido entre 150 y 180°C, por lo regular a presiones de 1 - 10 bar.

En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, la reacción de alcoxilatos de aminotriazina (a) con al menos una aminotriazina (b) y con al menos un óxido de alquileo (e) se efectúa a temperaturas entre 100 y 200° C y a presiones de 1 - 10 bar en ausencia de un catalizador y en ausencia de un solvente.

La proporción de masas entre alcoxilato de aminotriazina (a), el cual se carga previamente al reactor junto con la aminotriazina, y la aminotriazina (b) es de (20% a 80%) a (95% a 5%), de preferencia (40% a 60%) a (95% a 5%).

- 5 La reacción de las aminotriazinas con óxido de alquileo en presencia de alcoxilatos de aminotriazina puede efectuarse en presencia de catalizadores básicos. Como catalizadores pueden emplearse, por ejemplo, hidróxidos y alcóxidos de metal alcalino y alcalinotérreo. Además, pueden emplearse aminas como catalizadores. El empleo de aminas tiene la ventaja técnica procedimental, principalmente con vista a las aplicaciones de poliuretano, de que el catalizador no tiene que retirarse del producto final y de esta manera no se presentan los pasos adicionales de neutralización y filtración. Como aminas se emplean preferiblemente aminas terciarias; ejemplos de catalizadores de amina son trimetilamina (TMA), Tributilamina, trietilamina (TEA), dimetiletanolamina (DMEA) y dimetilciclohexilamina (DMCHA), imidazol y derivados sustituidos de imidazol, de preferencia dimetiletanolamina.

10 Particularmente se prefieren DMEA (dimetiletanolamina), imidazol.

También pueden usarse carbenos, preferiblemente carbenos N-heterocíclicos, como catalizadores.

- 15 En otra forma de realización preferida la reacción de las aminotriazinas con óxidos de alquileo se efectúa sin la presencia de un catalizador. Puesto que las mismas aminotriazinas portan grupos funcionales con efecto catalítico, la reacción puede efectuarse de esta manera de modo auto-catalítico. También en este caso se tiene la ventaja técnica procedimental de que no se necesita neutralización ni filtración.

- 20 El producto de reacción se libera por lo regular después de finalizada la reacción de monómeros residuales y de otros componentes volátiles mediante separación al vacío. La separación puede efectuarse por medio de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) o incluso con vapor de agua. Cuando se utilizan hidróxidos de metal o alcóxidos de metal como catalizadores en la reacción con óxidos de alquileo, estos se neutralizan por ejemplo adicionando ácidos de Brønsted y las sales metálicas se separan por filtración del producto de reacción.

La adición de los óxidos de alquileo puede efectuarse a manera de bloques o de modo aleatorio. Pueden usarse tanto óxido de alquileo puro, como también mezclas de óxido de alquileo.

- 25 La reacción del alcoxilato de aminotriazina (a) con al menos una aminotriazina (b) y con al menos un óxido de alquileo (c) para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina se efectúa según la invención de preferencia sin uso de un solvente inerte.

Sin embargo, la preparación del alcoxilato de aminotriazina (a) puede efectuarse de manera opcional, como ya se mencionó antes, en presencia de un solvente inerte.

- 30 De acuerdo con la invención, en el procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina mediante la reacción de al menos un alcoxilato de aminotriazina (a) con al menos una aminotriazina (b) y con al menos un óxido de alquileo (c) preferiblemente no se usan co-iniciadores como, por ejemplo, solventes reactivos que tienen grupos hidroxilo o amino.

Sin embargo, la preparación del alcoxilato de aminotriazina (a) puede efectuarse de modo opcional en presencia de un co-iniciador hidroxi- y/o aminofuncionales y por consiguiente reactivo.

- 35 El procedimiento puede realizarse de modo discontinuo en procedimientos de lotes o también en procedimientos semicontinuo. Además, el procedimiento también puede realizarse de modo continuo adicionando continuamente al tanque de reacción la aminotriazina o una mezcla del alcoxilato de aminotriazina con la aminotriazina y retirando continuamente el producto.

- 40 Los alcoxilatos de aminotriazina que pueden obtenerse con el procedimiento descrito tienen por lo regular un índice de hidroxilo de 10 - 600 mg KOH/ g, preferiblemente entre 50 - 500 mg KOH/ g. Las funcionalidades de las aminotriazinas según la invención se encuentran por lo regular entre 2-6, preferiblemente entre 3-6. Los pesos moleculares se encuentran por lo regular entre 300 y 15.000 g/mol, de modo preferente entre 400 y 5000 g/mol.

Los alcoxilatos de aminotriazina obtenidos de acuerdo con la invención pueden usarse para los más diferentes propósitos; por ejemplo para:

- 45 1.) Sustancias curtientes de piel, libres de formaldehído y/o agentes de recurtido de piel
2.) Materiales surfactantes (tensioactivos, emulsionantes)
3.) Agentes de dispersión para sistemas acuosos, para solventes orgánicos o para poliéterpolioles
4.) Solubilizantes para compuestos hidróinsolubles (adyuvantes en el sector agrícola o farmacéutico)

5.) Componentes de polieterol en formulaciones de sistemas de poliuretano, preferentemente en espuma rígida de poliuretano y formulaciones de recubrimientos de poliuretano, de modo particularmente preferido en sistemas de espuma rígida de poliuretano

Además, los alcoxilatos de aminotriazina que pueden obtenerse según el procedimiento de la invención pueden usarse como una carga inicial en un procedimiento para preparar otros alcoxilatos de aminotriazina. Los alcoxilatos de aminotriazina que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención también pueden emplearse principalmente como carga inicial en un procedimiento que es análogo al procedimiento de la invención para la preparación de otros alcoxilatos de aminotriazina. En este caso los alcoxilatos de aminotriazina que pueden prepararse de acuerdo con la invención sirven a su vez como alcoxilato de aminotriazina (a) de acuerdo con la reivindicación 1.

Los alcoxilatos de aminotriazina de la invención son adecuados, tal como se ha mencionado, particularmente bien para la formación de agentes surfactantes de tipo activo. Por lo tanto son bien adecuados para humedecer o ablandar lana, algodón o acetato de celulosa, nitrato de celulosa, viscosa y materiales similares. También son adecuados para emulsionar aceites minerales, glicéridos, grasas, aceites y similares. Los alcoxilatos de aminotriazina que pueden prepararse según la invención encuentran aplicación en la formulación de tintas de impresión, pastas de colorantes, baños en seco, preparaciones para piel y agentes de flotación. Aplicando los alcoxilatos de aminotriazina que pueden producirse de acuerdo con la invención es posible asegurar corpulencia, capacidad de resistencia frente a la disolución y resistencia incrementada a la humedad en el rayón y otras fibras. Los alcoxilatos de aminotriazina que pueden prepararse de acuerdo con la invención también reducen la tendencia de los materiales tratados a formar pliegues y arrugarse.

Ejemplos

Ahora se representan algunos ejemplos para ilustración de la invención. Estos deben entenderse a modo de ejemplo y no deben limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: Preparación de un etoxilado de aminotriazina (a1)

46.2 g de melamina fueron mezclados en una autoclave de acero de 300 ml con 1,44 g de solución acuosa de KOH (al 50%) y la mezcla de reacción se hizo tres veces inerte con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue liberada de agua a 110°C y 10 mbar. Después se efectuó la adición medida de 193,8 g de óxido de etileno en el transcurso de 4 horas. Después de que fue alcanzada la cantidad de partida de óxido de etileno tuvo lugar una reacción posterior hasta que la presión fue constante. Después de la reacción se destiló el monómero residual a 110°C durante 30 min a 10 mbar y el producto crudo fue descargado a temperatura ambiente. El producto crudo contenía todavía melamina en forma sólida sin reaccionar, la cual primero fue separada de etoxilado de melamina líquida mediante filtración. El filtrado básico se mezcló luego con 5% de agua y 3% de Makrosorb®, se calentó durante 60 minutos a 90 °C, se liberó de agua y de otros componentes volátiles a 3 mbar y 120°C y finalmente fue filtrado con ayuda de un filtro a presión. El etoxilado de melamina neutralizado tenía un índice de hidroxilo de 174,0 mg KOH/g y una alcalinidad residual de < 10 ppm K+ (determinación mediante espectrometría de absorción atómica, AAS) y fue usado directamente como alcoxilato de aminotriazina (a1) para el procedimiento de acuerdo con la invención según las instrucciones de ensayo descritas más adelante.

Ejemplo 2: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 1 como carga inicial

63 g del etoxilado de melamina (a1) del ejemplo 1 se cargaron inicialmente junto con 7 g de melamina en una autoclave de 300 ml la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 110 °C y se adicionaron 104 g de óxido de etileno en el transcurso de 7,5 horas. Después de finalizada la adición medida se efectuó una reacción de 3 horas. Después de terminada la reacción se retiró el monómero residual al vacío y el producto se descargó a temperatura ambiente. Se obtuvieron 170 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 142 mg KOH/g.

Ejemplo 3: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 2 como carga inicial

63 g del etoxilado de melamina del ejemplo 2 se cargaron inicialmente junto con 7 g de melamina en una autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 104 g de óxido de etileno en el transcurso de 4 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró el monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 170 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 147 mg de KOH/g.

Ejemplo 4: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 3 como carga inicial

40 g del etoxilado de melamina del ejemplo 3 se cargaron inicialmente junto con 10 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a

160 °C y se adicionaron 171,6 g de óxido de etileno en el transcurso de 4 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró el monómero residual al vacío y el producto se descargó a temperatura ambiente. Se obtuvieron 210 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 154,6 mg de KOH/g.

5 Ejemplo 5: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 4 como carga inicial

28 g del etoxilado de melamina del ejemplo 4 fueron cargados inicialmente junto con 12 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 196 g de óxido de etileno en el transcurso de 7,5 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y el producto fue descargado a temperatura ambiente. Se obtuvieron 230 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 161,3 mg KOH/g.

Ejemplo 6: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 5 como carga inicial

20,3 g del etoxilado de melamina del ejemplo 5 se cargaron inicialmente junto con 13,5 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 206,2 g de óxido de etileno en el transcurso de 10 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 230 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 171,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 7: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 6 como carga inicial

14,6 g del etoxilado de melamina del ejemplo 6 se cargaron inicialmente junto con 14,5 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 209 g de óxido de etileno en el transcurso de 12 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 228 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 162,5 mg KOH/g.

Ejemplo 8: Preparación de un etoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 7 como carga inicial

14,6 g del etoxilado de melamina del ejemplo 7 se cargaron inicialmente junto con 14,5 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 209 g de óxido de etileno en el transcurso de 7,5 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción, se retiró monómero residual al vacío y el producto se descargó a temperatura ambiente. Se obtuvieron 228 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 162,5 mg KOH/g.

Ejemplo 9: Preparación de un propoxilado de aminotriazina (a2)

20,0 g de melamina se mezclaron en un autoclave de acero de 300 ml con 2,4 g de solución acuosa de KOH (al 50%) y la mezcla de reacción fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue liberada de agua evacuando a 110°C a 10 mbar. Después se efectuó la adición medida de 220,0 g de óxido de propileno en el transcurso de 20 horas. Después de que se alcanzó la cantidad de partida de óxido de propileno tuvo lugar una reacción posterior hasta que la presión fue constante. Después de la reacción fue destilado el monómero residual a 110°C durante 30 min a 10 mbar y el producto crudo fue descargado a temperatura ambiente. El producto crudo todavía contenía melamina sin reaccionar en forma sólida la cual primero fue separada del propoxilado de melamina líquido mediante filtración. El filtrado básico fue mezclado luego con 5% de agua y 3% de Makrosorb®, calentado durante 60 min a 90 °C, liberado de agua y de otros componentes volátiles a 3 mbar y 120°C y finalmente filtrado con ayuda de un filtro a presión. El propoxilado de melamina neutralizado tenía un índice de hidroxilo de 238,4 mg de KOH/g y una alcalinidad residual de < 10 ppm de K⁺ (determinación por espectrometría de absorción atómica, AAS) y fue usado directamente como reactante para las mezclas posteriores descritas más adelante.

Ejemplo 10: Preparación de un propoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 9 como carga inicial

106,1 g del propoxilado de melamina (a2) del ejemplo 9 se cargaron en un autoclave de 300 ml junto con 11,8 g de melamina y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 122,2 g de óxido de propileno en el transcurso de 9 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 10 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y el producto se descargó a temperatura ambiente. Se obtuvieron 230 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 273 mg KOH/g.

Ejemplo 11: Preparación de un propoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 10 como carga inicial

- 5 63,2 g del propoxilado de melamina del ejemplo 10 se cargaron en un autoclave de 300 ml junto con 15,8 g de melamina y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160 °C y se adicionaron 161 g de óxido de propileno en el transcurso de 12 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 230 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 267 mg KOH/g.

Ejemplo 12: Preparación de un propoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 11 como carga inicial

- 10 63,2 g del propoxilado de melamina del ejemplo 10 fueron cargados previamente a un autoclave de 300 ml junto con 15,8 g de melamina y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160°C y se adicionaron 161 g de óxido de propileno en el transcurso de 11 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 230 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 270 mg KOH/g.

Ejemplo 13: Preparación de un propoxilado de melamina usando el producto del ejemplo 12 como carga inicial

- 15 63,2 g del propoxilado de melamina del ejemplo 12 se cargaron previamente a un autoclave de 300 ml junto con 15,8 g de melamina y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 160°C y se adicionaron 140 g de óxido de propileno en el transcurso de 8 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 210 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 285 mg KOH/g.
- 20

Ejemplo 14: Preparación de un propoxilado de melamina usando un etoxilado de melamina como carga inicial, que había sido preparado mediante reacción de melamina con carbonato de etileno

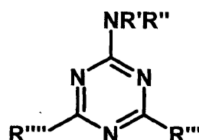
- 25 35,2 g de un etoxilado de melamina (a3) con un índice de hidroxilo de 515,8 mg KOH/g, el cual había sido preparado mediante reacción de melamina con carbonato de etileno de manera análoga al documento de patente US 3328321, se cargaron inicialmente junto con 3,5 g de melamina en un autoclave de 300 ml y la mezcla fue inertizada tres veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción fue calentada a 100 °C y se adicionaron 100 g de óxido de propileno en el transcurso de 2 horas. Después de finalizada la adición se efectuó una reacción de 3 horas. Después de finalizada la reacción se retiró monómero residual al vacío y se descargó el producto a temperatura ambiente. Se obtuvieron 128 g de un líquido homogéneo que presentaba un índice de hidroxilo de 195 mg KOH/g.

- 30 De esta manera, los resultados de los ensayos muestran que con el procedimiento de la invención son accesibles alcoxilatos de aminotriazina homogéneos, los cuales son accesibles sin uso de co-iniciadores que contienen aminotriazina y sin uso de un solvente inerte. Por lo tanto, los productos son alcoxilatos de aminotriazina puros los cuales pueden prepararse mediante un procedimiento sencillo y económico.

REIVINDICACIONES

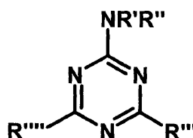
1. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina en el cual se mezcla al menos un alcoxilato de aminotriazina (a) con al menos una aminotriazina (b), en el cual la aminotriazina (b) es 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, y se hace reaccionar con al menos un óxido de alquileo (c), en cuyo caso el alcoxilato de aminotriazina (a) puede prepararse mediante reacción de al menos una aminotriazina (d) con al menos un óxido de alquileo (e) y/o al menos un carbonato de alquileo (g), y opcionalmente al menos un alcoxilato de aminotriazina (f).

2. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el alcoxilato de aminotriazina (a) se selecciona del grupo que comprende productos de reacción de al menos un compuesto de la siguiente fórmula:



en la cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a C22 ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, y R se selecciona de H, cadenas de alquilo de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo o una mezcla de compuestos que tienen esta fórmula, con al menos un óxido de alquileo (h).

3. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual la aminotriazina (d) se selecciona de compuestos de la siguiente fórmula:

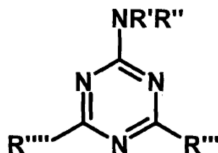


en la cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a C22 ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, en la cual R se selecciona de H, cadenas de alquilo de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo, o una mezcla de compuestos que tienen esta fórmula.

4. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la aminotriazina (d) es 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina.

5. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la proporción de masa entre alcoxilato de aminotriazina (a) y la aminotriazina (b) es de 20:80 a 95:5, de preferencia 40:60 a 95:5.

6. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el alcoxilato de aminotriazina (f) se selecciona del grupo que comprende productos de reacción de al menos un compuesto de la siguiente fórmula:



en el cual R' y R'' se seleccionan respectivamente de H, compuestos de C1 a C22 ramificados o lineales, polipropilenglicol y polietilenglicol, R''' y R'''' se seleccionan respectivamente de H, NR'R'', OH, haluro, cadenas de C1 a C22 ramificadas o lineales, C6R5, en la cual R se selecciona de H, cadenas de alquilo de C1 a C22 ramificadas o lineales, arilo o una mezcla de compuestos que tienen esta fórmula, con al menos un óxido de alquileo (i).

7. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se encuentra presente el alcoxilato de aminotriazina (f).

8. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual no se encuentra presente el alcoxilato de aminotriazina (f).

9. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual los óxidos de alquileo (c), (e), (h) y (i) cada uno de modo independiente uno de otro se seleccionan del grupo que comprende óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, glicidol y mezclas de los mismos, de preferencia óxido de propileno u óxido de etileno.
10. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el carbonato de alquileo (g) se selecciona del grupo que comprende carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de glicerina y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el alcoxilato de aminotriazina (a) se prepara en presencia de un solvente.
12. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el alcoxilato de aminotriazina (a) se prepara en ausencia de un solvente.
13. Procedimiento para la preparación de alcoxilatos de aminotriazina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la reacción de alcoxilato de aminotriazina (a) con al menos una aminotriazina (b) y con al menos un óxido de alquileo (c) se realiza a temperaturas entre 100 y 200° C y a presiones de 1-10 bar en ausencia de un catalizador y en ausencia de un solvente.