

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 924**

51 Int. Cl.:

C07D 251/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2016 PCT/EP2016/060617**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2016 E 16724600 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3297993**

54 Título: **Proceso para la preparación de triazinas**

30 Prioridad:

18.05.2015 WO PCT/EP2015/167969

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

13.11.2019

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**GREINER, NADINE;
SCHMID, SANDRO y
STEMMLER, RENÉ TOBIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

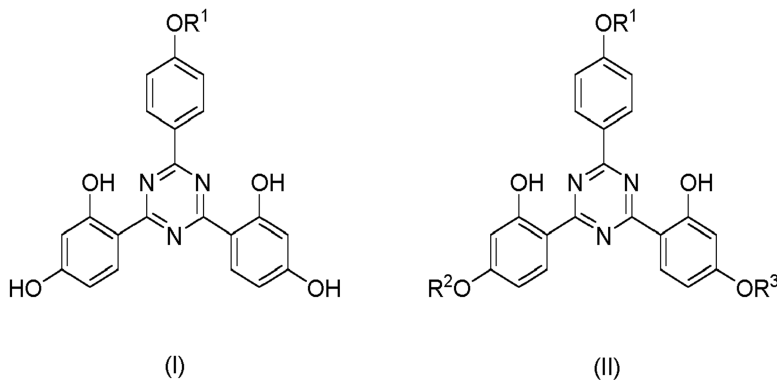
ES 2 730 924 T3

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

Proceso para la preparación de triazinas

- 5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de bis-resorcínil-triazinas de fórmula (I) en la que R^1 es un grupo alquilo C_1-C_{18} o un grupo alquenilo C_2-C_{18} así como los respectivos derivados de bis-resorcínilo sustituidos con alquilo de fórmula (II) en la que R^1 es un grupo alquilo C_1-C_{18} o un grupo alquenilo C_2-C_{18} y R^2 y R^3 son independientemente entre sí un grupo alquilo C_1-C_{18} o un grupo alquenilo C_2-C_{18} .



10

15

Las bis-resorcínil-triazinas de fórmula (I) son absorbentes de UV muy eficaces que pueden utilizarse, por ejemplo, como fotoestabilizantes en plásticos o como intermedios en la preparación de derivados de bis-resorcínil-triazina sustituidos con alquilo de fórmula (II) tales como, por ejemplo, Tinosorb® S [denominación INCI: bis-etilhexiloxifenolmetoxifenil-triazina] que son particularmente adecuados como agentes fotoprotectores en productos cosméticos.

20

La preparación de bis-resorcínil-triazinas de fórmula (I) y (II) es conocida y se divulga, por ejemplo, en el documento US 5.955.060. La preparación comprende la reacción de cloruro cianúrico con un compuesto de bromuro de fenilmagnesio en una reacción de Grignard para dar una diclorotriazina. A continuación, se introducen los dos grupos resorcínilo por medio de una acilación de Friedel-Crafts con resorcínol en presencia de un ácido de Lewis, en particular un haluro de aluminio. En una tercera etapa, se lleva a cabo la eterificación de los grupos 4-hidroxilo libres mediante alquilación.

25

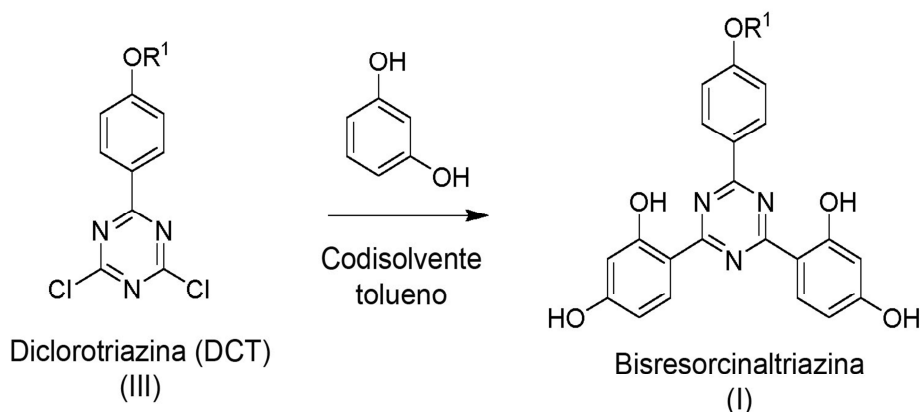
Debido a la creciente demanda de agentes fotoprotectores basados en bis-resorcínil-triazinas, el objeto de la presente invención era proporcionar un proceso para la preparación de derivados de bis-resorcínil-triazinas que sea fácil de realizar y que proporcione ventajas económicas como resultado de unos rendimientos elevados. Además, debería evitarse la desventaja de que la acilación de Friedel-Crafts a menudo produce subproductos no deseados que son difícilmente eliminables y posteriormente se transfieren a las bis-resorcínil-triazinas de fórmula (II).

30

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un proceso para la preparación de bis-resorcínil triazinas de fórmula (I) y (II) que sea fácil de realizar y que proporcione ventajas económicas y reguladoras como resultado de unos rendimientos más elevados y de unas mayores purezas.

35

Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso (A) para la preparación de bis-resorcínil-triazinas de fórmula (I), comprendiendo dicho proceso la etapa de hacer reaccionar una solución de diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno,



en la que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₈ o un grupo alqueno C₂-C₁₈,

con resorcinol en presencia de un ácido de Lewis y un codisolvente (acilación de Friedel-Crafts), caracterizado porque el contenido de agua de la solución de la diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno es inferior al 0,04% en peso, con respecto al peso total de la solución de la diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno.

En adelante, la diclorotriazina de fórmula (III) se denomina "DCT" (DiCloroTriazina) y la solución de la misma en tolueno se denomina "solución de DCT-tolueno".

En una forma de realización preferida, el contenido de agua de la solución de DCT-tolueno es inferior al 0,03% en peso, de forma más preferida el contenido de agua de la solución de DCT-tolueno es inferior al 0,025% en peso, de la forma más preferida igual o inferior al 0,02% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

Ejemplos de grupos alquilo C₁-C₁₈ o grupos alqueno C₂-C₁₈ son grupos alquilo, respectivamente alqueno, ramificados o no ramificados, tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, etenilo, 2-propenilo y 3-butenilo.

En una forma de realización preferida R¹ es un grupo alquilo C₁-C₅, de forma más preferida un grupo alquilo C₁-C₂, de la forma más preferida un grupo metilo.

El término codisolventes, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a productos químicos caracterizados por su capacidad de ser miscibles con tolueno. Los codisolventes adecuados particulares en todas las formas de realización de la presente invención incluyen sulfolano, benzonitrilo, clorobenceno, nitrobenzono, acetonitrilo y pivalonitrilo, así como mezclas de los mismos. En todas las formas de realización de la presente invención, se prefiere utilizar únicamente un codisolvente. Preferentemente, el único codisolvente se selecciona del grupo que consiste en nitrobenzono, pivalonitrilo y benzonitrilo. De forma más preferida, el codisolvente es nitrobenzono o benzonitrilo, ya que estos conducen a rendimientos particularmente altos.

Los ácidos de Lewis adecuados comprenden haluros de aluminio, así como haluros de magnesio. En todas las formas de realización de la presente invención, el ácido de Lewis preferido es tricloruro de aluminio (AlCl₃).

En una forma de realización ventajosa particular, la invención comprende un proceso (B), que es un proceso (A) en el que R¹ es un grupo metilo, el codisolvente es benzonitrilo y el ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.

En todas las formas de realización de la presente invención, la cantidad de resorcinol es de al menos 2 equivalentes molares con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III). Preferentemente se utiliza un ligero exceso de resorcinol. De la forma más preferida, la cantidad de resorcinol se selecciona en el intervalo de 2 a 2,5 equivalentes molares, con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III).

En todas las formas de realización de la presente invención, la cantidad de codisolvente se selecciona preferentemente en el intervalo de 0,5 a 10, de forma más preferida en el intervalo de 1 a 6, de la forma más preferida en el intervalo de 2 a 5 equivalentes molares, con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III).

En todas las formas de realización de la presente invención, la cantidad del ácido de Lewis se selecciona preferentemente en el intervalo de 0,5 a 7, de forma más preferida en el intervalo de 0,75 a 5, de la forma más preferida en el intervalo de 1 a 3 equivalentes molares, con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III).

En todas las formas de realización de la invención, la temperatura de reacción de la acilación de Friedel-Crafts se selecciona preferentemente en el intervalo de 25 °C a 100 °C, tal como de forma más preferida en el intervalo de 50 °C a 70 °C y de la forma más preferida en el intervalo de 55 °C a 65 °C (a presión atmosférica). Se entiende claramente que la temperatura de reacción debería ajustarse en consecuencia si se aplica presión/vacío en el proceso según la presente invención, que, no obstante, puede ajustarse fácilmente por un experto en la técnica y también se incluye en el presente documento.

Por lo tanto, en otra forma de realización ventajosa particular, la invención comprende un proceso (C), que es un proceso (B) en el que la cantidad del codisolvente se selecciona en el intervalo de 2 a 5 equivalentes molares con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III), la cantidad de ácido de Lewis se selecciona en el intervalo de 1 a 3 equivalentes molares con respecto a la diclorotriazina de fórmula (III) y la temperatura de reacción se selecciona en el intervalo de 55 °C a 65 °C (a presión atmosférica).

Además, se prefiere que la cantidad de diclorotriazina de fórmula (III) en la solución de DCT-tolueno utilizada en los procesos según la presente invención se seleccione en el intervalo del 5 al 25% en peso, preferentemente en el

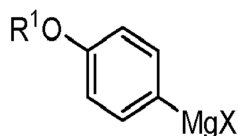
intervalo del 10 al 20% en peso, de forma más preferida en el intervalo del 12 al 17% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

Por lo tanto, en una forma de realización muy ventajosa, la invención comprende un proceso (D) que es un proceso (C) en el que la solución de DCT-tolueno presenta un contenido de DCT en el intervalo del 5 al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 20% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

La solución de DCT-tolueno que tiene un contenido de agua tal como se especifica en el presente documento puede prepararse disolviendo una diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno seco (por ejemplo, tolueno puris. p.a., reactivo ACS, $\geq 99,7\%$ (CG) disponible comercialmente de Sigma-Aldrich) según procedimientos bien conocidos por un experto en la técnica. Preferentemente, la diclorotriazina de fórmula (III) que se utiliza para preparar la solución tiene una pureza (CG) $\geq 90\%$, preferentemente $\geq 94\%$, de la forma más preferida $\geq 98\%$. Si es necesario, la diclorotriazina de fórmula (III) se puede secar mediante secado al vacío antes de la disolución según procedimientos estándar en la técnica. Una diclorotriazina adecuada particular de fórmula (III) que se puede utilizar para preparar la solución de DCT-tolueno según la presente invención es 2,4-dicloro-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina [CAS 90723 -86-7] que tiene una pureza (CG) $\geq 94\%$, que está disponible comercialmente, por ejemplo, de Aldlab Chemical Building Blocks.

No obstante, de forma alternativa y preferente, la solución de diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno (solución de DCT-tolueno) se prepara mediante un proceso (E) que comprende las etapas subsiguientes

(i) reacción de Grignard de cloruro cianúrico con un haluro de 4-alcoxifenilmagnesio de fórmula (IV)



(IV)

en la que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₈ o un grupo alqueno C₂-C₁₈ y X es Cl, Br o I, en tetrahidrofurano (THF) para producir una diclorotriazina de fórmula (III), seguida de

(ii) intercambio de disolvente de THF por tolueno, dando como resultado la solución de DCT-tolueno, seguido de

(iii) lavado de la solución de DCT-tolueno con ácido clorhídrico acuoso, seguido de

(iv) separación de fases y, opcionalmente, un secado previo de la solución de DCT-tolueno con un agente de secado, seguidos de

(v) coevaporación de la solución de DCT-tolueno lavada y opcionalmente sometida a un secado previo con tolueno hasta que se obtenga un contenido de agua inferior al 0,04% en peso, preferentemente inferior al 0,03% en peso, de forma más preferida inferior al 0,025% en peso, de la forma más preferida igual o inferior al 0,02% en peso y un contenido de THF inferior al 3% en peso, preferentemente inferior al 2,5% en peso, de la forma más preferida inferior al 2% en peso, con respecto a la solución de DCT-tolueno.

En una forma de realización ventajosa particular, la solución de DCT-tolueno que se utiliza en el proceso según la invención presenta un contenido de agua inferior al 0,04% en peso y un contenido de THF inferior al 3% en peso, de forma más preferida un contenido de agua inferior al 0,03% en peso y un contenido de THF inferior al 2,5% en peso y, de forma más preferida, un contenido de agua inferior al 0,025% en peso y un contenido de THF inferior al 2% en peso, tal como un contenido de agua igual o inferior al 0,02% en peso y un contenido de THF inferior al 2% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

El agente de secado en la etapa (iv) se puede seleccionar de entre agentes de secado convencionales que se utilizan habitualmente en los laboratorios orgánicos, tales como las formas anhidras de cloruro de calcio (CaCl₂), sulfato de sodio (Na₂SO₄) sulfato de calcio (CaSO₄ (tal como Drierite)) y sulfato de magnesio (MgSO₄) así como sus mezclas. Preferentemente, el agente de secado es sulfato de sodio (Na₂SO₄) o sulfato de magnesio (MgSO₄).

En una forma de realización muy ventajosa, la invención comprende un proceso (F), que es un proceso (D), en el que la solución de DCT-tolueno se prepara según el proceso (E).

El contenido de agua $\geq 0,1\%$ en peso, así como el contenido de THF de la solución de DCT-tolueno de la presente invención debe entenderse determinado por CG-TCD (es decir, CG conectada a un detector de conductividad térmica). Los contenidos de agua $\leq 0,1\%$ en peso se determinan mediante la valoración coulombimétrica de Karl-Fischer, dado que este último procedimiento presenta un límite inferior de cuantificación.

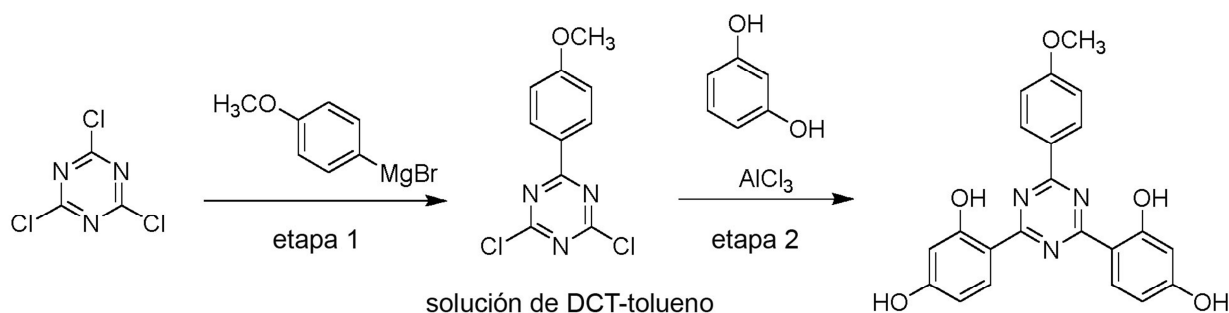
Un halogenuro de 4-alcoxil C₁-C₁₈- o alqueniloxi C₂-C₁₈-fenilmagnesio particular ventajoso que se utilizará en la reacción de Grignard según la presente invención es bromuro de 4-metoxifenilmagnesio, que puede prepararse a partir de 4-bromoanisol y virutas de magnesio en THF según procedimientos estándar en la técnica o está disponible comercialmente, por ejemplo, de Sigma-Aldrich (CAS 13139-86-1, 0,5 M en THF).

Como ácido clorhídrico acuoso se utiliza preferentemente HCl 1 N.

En una forma de realización adicional, el proceso según la presente invención comprende una etapa de alquilación subsiguiente de las bis-resorcinil-triazinas de fórmula (I) con un halogenuro de alquilo C₁-C₁₈ o de alquenilo C₂-C₁₈ para obtener los respectivos derivados de bis-resorcinilo sustituidos con alquilo de fórmula (II). Preferentemente se utiliza un halogenuro de alquilo C₃-C₁₀, de forma más preferida un halogenuro de alquilo C₃-C₁₀ y de la forma más preferida halogenuro de etilhexilo. En la forma de realización más preferida, los derivados de bis-resorcinilo de fórmula (II) en la que R¹ es un grupo metilo y R² y R³ son grupos etilhexilo se preparan según el proceso de la presente invención. La alquilación se puede realizar según procedimientos estándar en la técnica, por ejemplo mediante eterificación de bis-resorcinil-triazinas de fórmula (I) con un halogenuro de etilhexilo tal como 3-bromoetilhexano o 3-cloroetilhexano en presencia de una base tal como se describe, por ejemplo, en los ejemplos 1 y 2 del documento US 5.955.060.

Cada reacción del proceso según la invención se puede realizar en principio en cualquier reactor adecuado para el tipo de reacción respectivo. Sin restringir la generalidad, se mencionan los siguientes a modo de ejemplo: reactor de suspensión, tanque agitado, cascada de tanques agitados, reactor tubular, reactor tipo carcasa, reactor de carcasa y tubo, reactor de lecho fijo, reactor de lecho fluidizado, columna de destilación reactiva.

Parte experimental



Etapa 1: Síntesis de una solución en tolueno de 2,4-dicloro-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina

En un matraz de 500 ml de 4 bocas equipado con entrada de argón, agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y embudo de adición, se suspendieron 11,90 g de virutas de magnesio (0,488 mol, 1,20 eq) y unos pocos granos de yodo en 130 ml de THF seco. En atmósfera de gas protector seco (nitrógeno o argón) se añadió el 5% de una solución de 92,2 g de 4-bromoanisol (61,7 ml, 0,488 mol, 1,20 eq.) en 116 ml de THF seco. Una reacción exotérmica indicó el inicio de la reacción de Grignard, después de lo cual se añadió lentamente la solución restante de 4-bromoanisol. Después de completar la adición y la disolución de las virutas de magnesio, el reactor con camisa se calentó a 70 °C y se agitó durante 2-4 h hasta que se disolvieron todas las virutas de magnesio y se observó la conversión completa de 4-bromoanisol (mediante análisis por CG).

La solución de Grignard resultante se añadió después gota a gota a 0-5 °C a una suspensión de 74,9 g de cloruro cianúrico (0,407 mol, 1,0 eq.) en 103 ml de THF seco. Después de completar la adición, el reactor se calentó a 25 °C y la mezcla de reacción se agitó durante otros 30 min. A continuación se aplicó vacío (~300 mbar) y el reactor se calentó a 50 °C para eliminar por destilación aproximadamente 140 ml de THF. Subsiguientemente se añadieron en continuo 700 ml de tolueno mientras se eliminaba por destilación una mezcla de THF/tolueno. Después se añadieron lentamente 500 ml de HCl 1 N. Las fases se separaron, proporcionando 707 g de una solución de 2,4-dicloro-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (DCT/M) en tolueno (aproximadamente el 14,7% en peso de DCT/M).

El contenido de agua, respectivamente de THF, de las soluciones de DCT/M-tolueno resultantes obtenidas tal como se ha descrito anteriormente se ajustó mediante una coevaporación adicional con tolueno seco (Fluka, puris. P.A. reactivo ACS) dando como resultado las soluciones de DCT/M-tolueno tal como se describen en tabla 1, que se utilizaron en la etapa de reacción 2 siguiente.

Tabla 1: Soluciones de 2,4-dicloro-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina en tolueno (soluciones de DCT/M-tolueno)

Ejemplo	DCT/M [% en peso]	THF [% en peso]	H ₂ O [% en peso]
Ref 1	14,7	5,7	0,07
Ref 2	14,7	5,8	0,17
Ref 3	14,7	6,0	0,17
Ref 4	14,7	1,2	0,06
1	14,7	2,0	0,02
2	14,7	Ninguno	0,02

El contenido de THF y de H₂O se determinó mediante CG-TCD. Un contenido de H₂O inferior al 0,1% en peso se analizó adicionalmente mediante valoración coulombométrica de Karl-Fischer.

Etapa 2: Síntesis de 4,4'-[6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina-2,4-diil]-bis-1,3-bencenodiol

5 En un reactor de vidrio de 1,5 l con entrada de argón, agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y una conexión de gas residual a un NaOH, se añadieron 94 g de resorcinol (0,857 mol, 2,1 eq. con respecto a DCT/M) y 3,2 eq. mol de benzonitrilo (con respecto a DCT/M) a 707 g de la solución respectiva de DCT/M en tolueno tal como se describe en la tabla 1. La solución resultante se calentó a 60 °C. Después se añadieron en porciones 112 g de 10 AlCl₃ (0,842 mol, 2,07 eq. con respecto a DCT/M). Después de completar la adición, la reacción se mantuvo a 60 °C durante aprox. 4 h. Una vez completada la conversión, se detuvo el calentamiento. Después se añadieron gota a gota 55 ml de HCl 1 N (55 mmol), seguidos de 150 ml de tolueno, 165 ml de HCl 1 N (165 mmol) y 150 ml de agua. La suspensión resultante se filtró y subsiguientemente se lavó con 350 ml de tolueno y 1000 ml de agua. La torta del 15 filtro se secó por succión y después se secó al vacío (~100 mbar) a 60 °C durante toda la noche, proporcionando el rendimiento indicado de 4,4'-[6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina-2,4-diil]-bis-1,3-bencenodiol (MTB).

Tabla 2: Comparación de rendimientos e impurezas utilizando soluciones de DCT/M-tolueno que tienen diferentes contenidos de H₂O/THF

Ejemplo	Solución de DCT/M utilizada	Impureza PM 311 [% en peso]	Rendimiento* de MTB [% en peso]
Ref 5	Ref 1	2,30	73
Ref 6	Ref 2	2,41	71
Ref 7	Ref 3	2,19	63
Ref 8	Ref 4	0,71	76
3	1	0,13	81
4	2	0,29	84

* Basado en cloruro cianúrico

20 Como se puede desprender de la tabla 2, el rendimiento de la 2,4-dicloro-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina (compuesto de fórmula (I) en la que R¹ es un grupo metilo) se aumenta significativamente reduciendo el agua, así como el contenido de THF en la solución de DCT/M. Además, la impureza con un peso molecular de 311 g/mol (impureza PM 311) se redujo significativamente.

25 El ejemplo 4 tal como se ha descrito anteriormente se repitió reemplazando el tolueno del ejemplo 1 por xileno y el benzonitrilo por sulfolano (Ref. 9), respectivamente, reemplazando el benzonitrilo por un codisolvente diferente (ejemplos 5, 7 y 8) tal como se describe en la tabla 3.

Tabla 3: Comparación de diferentes disolventes/codisolventes

Ejemplo	Solución de DCT/M-disolvente (14.7% en peso)			Codisolvente	Rendimiento* de MTB [% en peso]
	Disolvente	Agua [ppm]	THF [ppm]		
Ref 9	xileno	0,028	Ninguno	sulfolano	74
5	tolueno	0,022	Ninguno	sulfolano	78

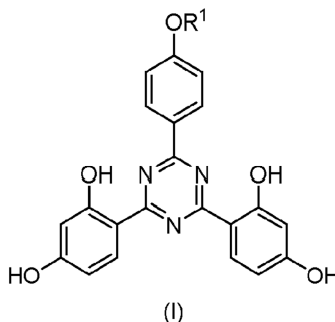
Ejemplo	Solución de DCT/M-disolvente (14.7% en peso)			Codisolvente	Rendimiento* de MTB [% en peso]
	Disolvente	Agua [ppm]	THF [ppm]		
6	tolueno	0,020	Ninguno	benzonitrilo	84
7	tolueno	0,022	Ninguno	nitrobenceno	87
8	tolueno	0,035	Ninguno	pivalonitrilo	80

* Basado en cloruro cianúrico

Tal como se puede desprender de la tabla 3, el uso de tolueno condujo a un aumento del rendimiento total aislado. Además, el uso de benzonitrilo, nitrobenceno y pivalonitrilo, respectivamente, como codisolventes es particularmente ventajoso.

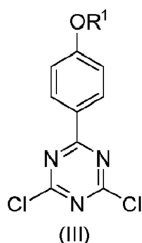
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de bis-resorcinil-triazinas de fórmula (I)



5 en la que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₈ o un grupo alquenilo C₂-C₁₈,

comprendiendo dicho proceso la etapa de hacer reaccionar una solución de diclorotriazina de fórmula (III)



10 en solución de DCT-tolueno, en la que DCT es diclorotriazina, con resorcinol en presencia de un ácido de Lewis y un codisolvente, caracterizado por que el contenido de agua de la solución de DCT-tolueno es inferior al 0,04% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

15 2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de agua de la solución de DCT-tolueno es inferior al 0,03% en peso, con respecto al peso total del DCT-tolueno.

20 3. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de agua de la solución de DCT-tolueno es inferior al 0,025% en peso, preferentemente igual o inferior al 0,02% en peso.

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₂.

25 5. El proceso según la reivindicación 4, caracterizado por que R¹ es un grupo metilo.

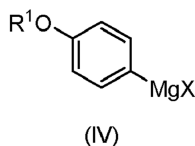
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el ácido de Lewis es tricloruro de aluminio.

30 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el codisolvente se selecciona del grupo que consiste en benzonitrilo, nitrobenzono y pivalonitrilo.

35 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la cantidad de diclorotriazina de fórmula (III) en la solución de DCT-tolueno se selecciona en el intervalo del 5 al 25% en peso, con respecto al peso total de la solución de DCT-tolueno.

9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la solución de diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno (solución de DCT-tolueno) se prepara mediante

40 (i) reacción de Grignard de cloruro cianúrico con un haluro de 4-alcoxifenilmagnesio de fórmula (IV)



en la que R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₈ o un grupo alqueno C₂-C₁₈ y X es Cl, Br o I, en tetrahidrofurano (THF) para proporcionar una diclorotriazina de fórmula (III), seguida de

(ii) intercambio de disolvente de THF por tolueno, dando como resultado la solución de DCT-tolueno, seguido de

(iii) lavado de la solución de DCT-tolueno con ácido clorhídrico acuoso, seguido de

(iv) separación de fases y, opcionalmente, un secado previo de la solución de DCT-tolueno con un agente de secado, seguidos de

(v) coevaporación de la solución de DCT-tolueno lavada y opcionalmente sometida a un secado previo con tolueno hasta que se obtenga un contenido de agua inferior al 0,04% en peso, preferentemente inferior al 0,03% en peso, de forma más preferida inferior al 0,025% en peso, de la forma más preferida igual o inferior al 0,02% en peso y un contenido de THF inferior al 3% en peso, preferentemente inferior al 2,5% en peso, de la forma más preferida inferior al 2% en peso, con respecto a la solución de DCT-tolueno.

10. El proceso según la reivindicación 9, caracterizado por que la solución de diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno presenta un contenido de agua inferior al 0,04% en peso y un contenido de THF inferior al 3% en peso,

11. El proceso según la reivindicación 9, caracterizado por que la solución de diclorotriazina de fórmula (III) en tolueno presenta un contenido de agua inferior al 0,03% en peso y un contenido de THF inferior al 2% en peso.

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el haluro de 4-alcoxifenilmagnesio es bromuro de 4-metoxifenilmagnesio.

13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el agente de secado se selecciona del grupo que consiste en las formas anhidras de cloruro de calcio, sulfato de sodio, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, así como mezclas de los mismos.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la bis-resorciniltriazina de fórmula (I) se eterifica en una etapa subsiguiente con un halogenuro de alquilo en presencia de una base.

15. El proceso según la reivindicación 14, caracterizado por que el halogenuro de alquilo es 3-bromoetilhexano o 3-cloroetilhexano.