(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 544 309**

(51) Int. CI.:

C07D 317/38 (2006.01)
C07D 407/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 12791501 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2797908**

(54) Título: **Preparación de compuestos funcionalizados con ciclocarbonato**

(30) Prioridad:

29.12.2011 EP 11196033

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

MEZGER, JOCHEN;
WALTHER, BURKHARD;
MECFEL-MARCZEWSKI, JOANNA y
KLOPSCH, RAINER

(74) Agente/Representante:

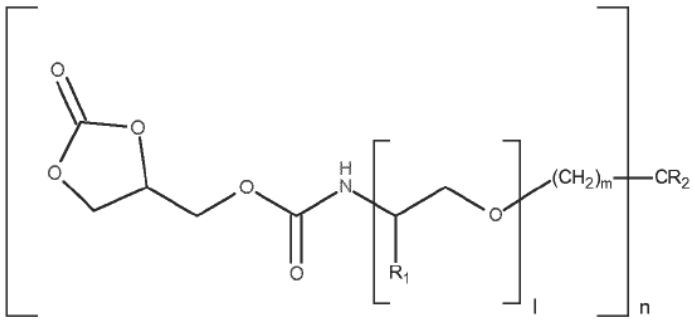
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

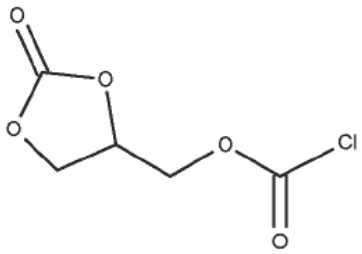
Preparación de compuestos funcionalizados con ciclocarbonato

La presente invención se relaciona con un proceso mejorado para la preparación de compuestos funcionalizados con ciclocarbonato de la fórmula general (I)



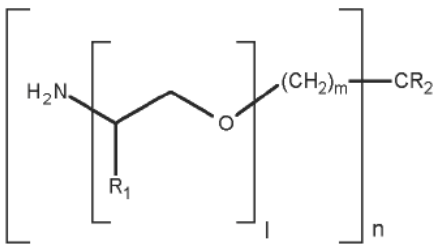
(I)

donde R_1 y R_2 en cada ocurrencia son seleccionados independientemente de hidrógeno, metilo y etilo, I en cada ocurrencia es independientemente de 2 a 50, m en cada ocurrencia es independientemente 0 o 1, y n es = 3, sujeto a la condición de que la suma de todos los valores de I en la molécula es de 5 a 100, haciendo reaccionar un cloroformiato de fórmula (II)



(II)

con una amina trifuncional de la fórmula general (III)

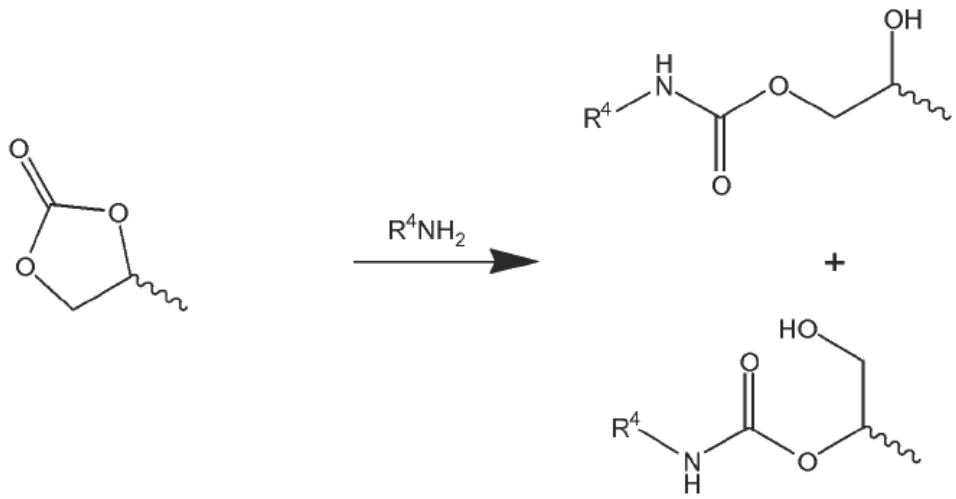


(III).

Los sistemas de dos componentes basados en poliisocianatos forman parte del estado de la técnica. Por ejemplo son utilizados como adhesivos, sellantes, compuestos de encapsulación, para el control de la corrosión y para recubrimientos. Es ventajosa la alta resistencia a los álcalis, ácidos y química de las composiciones curadas así obtenidas. Sin embargo, los grupos NCO son sensibles a la humedad. Adicionalmente, los compuestos de isocianato monoméricos y de bajo peso molecular son toxicológicamente preocupantes, especialmente cuando son volátiles o emigran.

También se pueden obtener sistemas de poliuretano a partir de compuestos carbonato cíclicos, los cuales son toxicológicamente menos preocupantes. Por ejemplo, carbonato de glicerol (4- (hidroximetil) -2-oxo-1,3-dioxolano), el cual es obtenible predominantemente a partir de recursos renovables, es utilizado en cosméticos debido a su buena compatibilidad.

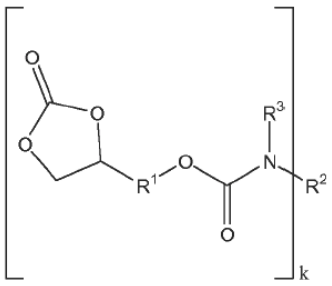
Los compuestos carbonato cíclicos reaccionan con aminas para formar hidroxiuretanos. En principio son posibles dos hidroxiuretanos diferentes, a saber hidroxiuretanos que tienen grupos hidroxilo primarios o secundarios, por ejemplo:



Las aminas útiles aquí incluyen aminas primarias y secundarias que tienen grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo y alcarilo. Especialmente son de interés aquí (poli)aminas de peso molecular comparativamente alto tales como, por ejemplo, Jeffamines® de Huntsman Corp. y polieteraminas de BASF SE.

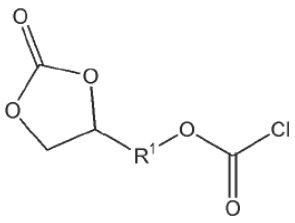
Sin embargo, con el fin de que el carbonato de glicerol (4- (hidroximetil) -2-oxo-1,3-dioxolano) pueda ser utilizado para preparar enlazantes de amina curables, su grupo 4-hidroximetilo tiene que estar enlazado con compuestos di- , tri- o polifuncionales de peso molecular comparativamente alto. Esto puede hacerse a través del cloroformiato de carbonato de glicerol de fórmula (II), el cual puede obtenerse según uno de los métodos descritos en la DE 19737329 A1.

La WO 2008/142097 A2 describe un proceso para preparar compuestos de la fórmula general (1)



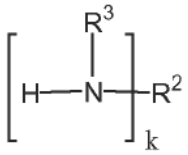
(1)

donde R^1 es C_{1-12} alquileno, k es 1 o un entero mayor que 1 y R^2 y R^3 son unidades estructurales orgánicas diferentes, aunque cuando k es un entero mayor que 1, R^2 es una unidad estructural de hidrocarburo k-valente, cicloalifático, aromático o aralifático el cual contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general (2)



(2)

con una amina de la fórmula general (3) o una sal del mismo,



(3)

donde R^1, R^2, R^3 y k son cada uno como se definió anteriormente.

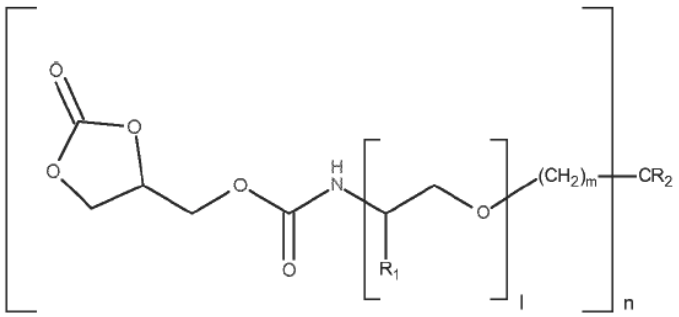
Aún así, los únicos casos descritos en la descripción y ejemplos de la WO 2008/142097 A2 son aquellos donde k es = 1 o 2. Investigaciones internas han demostrado que los rendimientos son relativamente pobres en casos donde k es = 3.

El problema abordado por la presente invención fue el de superar sustancialmente al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior. Más particularmente, se iba a proveer una síntesis mejorada de compuestos funcionalizados con ciclocarbonato de la fórmula general (I).

Este problema es resuelto mediante las características de la reivindicación independiente. Las reivindicaciones dependientes se relacionan con realizaciones preferidas.

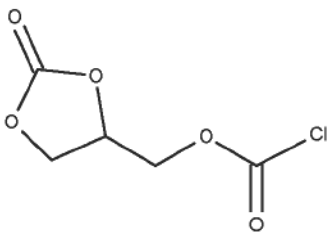
Se encontró que, sorprendentemente, el uso de una base auxiliar y de un catalizador de transferencia de fase en un sistema de dos fases acuosa/orgánica conduce a una mejora apreciable en el proceso de acuerdo con la presente invención.

En consecuencia, la presente invención provee un proceso para preparar compuestos funcionalizados con ciclocarbonato de la fórmula general (I)



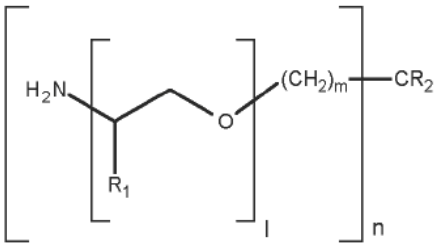
(I)

donde R_1 y R_2 en cada ocurrencia son seleccionados independientemente de hidrógeno, metilo y etilo, I en cada ocurrencia es independientemente de 2 a 50, m en cada ocurrencia es independientemente 0 o 1, y n es = 3, sujeto a la condición de que la suma de todos los valores de I en la molécula (esto es, la suma total de todos los índices individuales "I" en las tres cadenas de la molécula) es de 5 a 100, haciendo reaccionar un cloroformiato de fórmula (II), esto es, cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo,



(II)

con una amina trifuncional de la fórmula general (III)



(III),

caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un sistema de dos fases acuosa/orgánica en presencia de una base auxiliar y de un catalizador de transferencia de fase.

El solvente orgánico es seleccionado preferiblemente de tetrahidrofurano, éter dietílico, cloroformo, cloruro de metileno y mezclas de los mismos.

La base auxiliar es seleccionada preferiblemente de bicarbonato de sodio, piridina, trietilamina y mezclas de los mismos.

El catalizador de transferencia de fase es seleccionado preferiblemente de sales de amonio cuaternario y es preferiblemente hidrogenosulfato de tetrabutilamonio.

Es preferible usar de 0.1% a 10% en peso de catalizador de transferencia de fase, con base en la cantidad total de sustancia.

El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo preferiblemente a temperatura ambiente.

La presente invención será dilucidada ahora con más detalle mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplos:

Métodos generales

Ejemplo 1 (referencia):

Reacción de 2 fases con (o sin) catalizador de transferencia de fase y una solución de dietil éter + bicarbonato de sodio (relación de solvente/agua ~ 1:1)

La polieteramina (por ejemplo, Jeffamine® T de Huntsman Corp .; 0.015-0.227 mol; disuelta en 200 ml de dietil éter) y una solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada (300 ml) se cargan inicialmente a un matraz de reacción. Cuando se utiliza un catalizador de transferencia de fase (de 0.1 a 10% en peso de la cantidad total de sustancia), se agrega a la solución en el matraz de reacción a temperatura ambiente y bajo agitación. A 0 ºC el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (0.045-0.682 mol; disuelto en 100 ml de dietil éter) es agregado a una tasa medida en el transcurso de una hora (cantidad de relación de sustancia para la amina a "cloroformiato de carbonato glicerol" = 1:3) bajo agitación y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. Subsecuentemente, la fase orgánica se separa en un embudo de separación, se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio.

Ejemplo 2 (comparativo):

Reacción de 2 fases sin catalizador de transferencia de fase y con solución de bicarbonato de sodio y THF (relación de solvente/agua ~ 1:3)

La polieteramina (0.06 mol; disuelta en 150 ml de THF) y una solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada (575 ml) se cargan inicialmente a un matraz de reacción. A 0 ºC el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (0.18 mol; disuelto en 60 ml de THF) es agregado a una tasa medida en el transcurso de una hora (cantidad de la relación de sustancia para amina a "cloroformiato de carbonato de glicerol" = 1:3) bajo agitación y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. La fase orgánica se separa y el THF se destila completamente. El residuo se recoge en 150 ml de cloroformo y se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra completamente en un evaporador rotatorio.

Ejemplo 3 (de la invención):

Reacción de 2 fases con catalizador de transferencia de fase y una solución de bicarbonato de sodio y THF (relación de solvente/agua ~ 1:1)

La polieteramina (0.015 a 0.06 mol; disuelto en 200 ml de THF) y una solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada (300 ml) se cargan inicialmente a un matraz de reacción. Se agrega el catalizador de transferencia de fase (de 0.1 a 10% en peso de la cantidad total de sustancia) a la solución en el matraz de reacción a temperatura ambiente y bajo agitación. A 0 ºC el se agrega el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (0.0495-0.18 mol; disuelto en 100 ml de THF) a una velocidad medida en el transcurso de una hora (cantidad de la relación de sustancia para la amina a "cloroformiato de carbonato de glicerol" = 1:3) bajo agitación y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. La fase orgánica se separa en un embudo de separación y el THF se destila completamente. El residuo se recogió en 150 ml de cloroformo y se lavó cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se secó sobre sulfato de sodio y se filtró. El filtrado se concentró completamente en un evaporador rotatorio.

Ejemplo 4 (comparativo):

Reacción de 1 fase en cloroformo con trietilamina (similar a la WO 2008/142097 A2)

Una solución formada a partir de una polieteramina (0.02-0.06 mol) y trietilamina (disuelta en 50-150 ml de cloroformo) se mezcla a 0 ºC bajo agitación con una solución formada de 0.0825-0.18 mol de "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2 oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) en cloroformo (20-60 ml). La cantidad de la relación de sustancia para amina a "cloroformiato de carbonato de glicerol" = 1:3; cantidad de sustancia utilizada para trietilamina correspondientemente 1:1 en relación con "cloroformiato de carbonato de glicerol". La solución se agita a 0 ºC durante una hora y a 20 ºC durante 20 horas adicionales. El material sólido se separa por filtración, el filtrado se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio.

Ejemplo 5 (comparativo):

Reacción de 1 fase en THF con piridina

Una solución formada a partir de una polieteramina (0.02-0.091 mol) y piridina (disuelta en aproximadamente 200 ml de THF) se mezcla a 0 ºC, bajo agitación, en el transcurso de 2 horas, con una solución formada a partir de "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (0.06 hasta 0.273 mol; disuelto en aproximadamente 60 ml de THF). Las relaciones molares para amina a "cloroformiato de carbonato de glicerol" = 1:3; cantidad de sustancia utilizada para piridina correspondientemente 1:1 en relación con "cloroformiato de carbonato de glicerol". La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas adicionales. El material sólido precipitado se filtra y el filtrado se concentra completamente en un evaporador rotatorio. El residuo se recoge en 150 ml de cloroformo y se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El solvente subsecuentemente se destila completamente.

Métodos específicos

Ejemplo 6 (de la invención):

Reacción de 2 fases con catalizador de transferencia de fase y una solución de dietil éster + bicarbonato de sodio (relación de solvente/agua = 1:1)

Se cargan inicialmente Jeffamine® T 403 de Huntsman Corp. (13.20 g; disuelto en 200 ml de dietil éter) y una solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada (300 ml) en un matraz de reacción. El catalizador de transferencia de fase, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (5.60 g, corresponde a 10% de la cantidad total de sustancia) se agrega a la solución en el matraz de reacción a temperatura ambiente y bajo agitación. A 0 ºC se agrega el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo- 1,3-dioxolan-4-il)metilo) (27.08 g, concentración al 90%; disuelto en 100 ml de dietil éter) a una velocidad medida en el transcurso de una hora bajo agitación y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. Subsecuentemente, la fase orgánica se separa en un embudo de separación, se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio. Peso final: 19.99 g (rendimiento: 76.4%).

Ejemplo 7 (comparativo):

Reacción de 2 fases sin catalizador de transferencia de fase y con solución de bicarbonato de sodio y THF (relación solvente/agua = 1:3)

Se cargan inicialmente Jeffamine ® T 403 de Huntsman Corp. (26.40 g; disuelto en 150 ml de THF) y una solución saturada, filtrada de bicarbonato de sodio (575 ml) en un matraz de reacción. A 0 ºC el "cloroformiato de carbonato

de glicerol" (cloroformiato de (2- oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (36.11 g; disuelto en 60 ml de THF) es agregado a una tasa medida en el transcurso de una hora bajo agitación y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. La fase orgánica se separa en un embudo de separación y el THF se destila completamente en un evaporador rotatorio. El residuo se recoge en 150 ml de cloroformo y se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se libera del solvente en un evaporador rotatorio. Peso final: 17.85 g (rendimiento: 34.1%).

Ejemplo 8 (comparativo):

Reacción de 2 fases sin catalizador de transferencia de fase y con solución de bicarbonato de sodio y THF en orden reverso de adición (relación de solvente/agua = 1:10)

Se carga inicialmente "cloroformiato de carbonato de glicerol " (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (36.11 g, concentración al 90%; disuelto en 60 ml de THF) en un matraz de reacción. A 0 ºC, bajo agitación, se disuelve Jeffamine® T 403 de Huntsman Corp. (26.40 g) en 575 ml de solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada en el transcurso de 1.5 horas y se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. Subsecuentemente, la fase orgánica se separa y el THF se destila. El residuo se recoge en 150 ml de cloroformo y se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio. Peso final: 7.75 g (rendimiento: 14.8%).

Ejemplo 9 (de la invención):

Reacción de 2 fases con el catalizador de transferencia de fase y solución de bicarbonato de sodio y THF (relación de solvente/agua = 1:1)

Se cargan inicialmente Jeffamine ® T 3000 de Huntsman Corp. (75.00 g; disuelto en 200 ml de THF) y una solución de bicarbonato de sodio saturada, acuosa, filtrada (300 ml) en un matraz de reacción. El catalizador de transferencia de fase, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (3.65 g, corresponde a 10% de la cantidad total de sustancia) se agrega a la solución en el matraz de reacción a temperatura ambiente y bajo agitación. A 0 ºC el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo) (16.55 g, concentración al 90% + 10 de exceso; disuelto en 100 ml de THF) se dosifica durante una hora bajo agitación y se agita a temperatura ambiente durante 3.5 horas adicionales. Subsecuentemente, la fase orgánica se separa y el THF se destila completamente. El residuo se recoge en 150 ml de cloroformo y se lava cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El filtrado se concentra en un evaporador rotatorio. Peso final: 61.78 g (rendimiento: 72.0%).

Ejemplo 10 (comparativo):

Reacción de 1 fase en cloroformo con trietilamina (similar a la WO 2008/142097 A2)

Una solución de Jeffamine ® T 5000 de Huntsman Corp. (100.00 g) y trietilamina (5.00 g), disuelto en 62 ml de cloroformo, se mezcla a 0 ºC y bajo agitación con el "cloroformiato de carbonato de glicerol" (cloroformiato de (2-oxo -1,3-dioxolan- 4-il)metilo) (12.04 g; concentración al 90% disuelto en 43 ml de cloroformo). La solución se agita a 0 ºC durante una hora y a 20 ºC durante 20 horas adicionales. El material sólido precipitado se filtra, el filtrado se lavó cuatro veces con 35 ml de solución saturada de cloruro de sodio cada vez, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. El solvente se elimina completamente en un evaporador rotatorio. Peso final: 44.80 g (rendimiento: 41.2%).

La tabla que sigue provee una visión general de los resultados experimentales. Es evidente que el manejo de la reacción de acuerdo con la presente invención provee rendimientos claramente superiores.

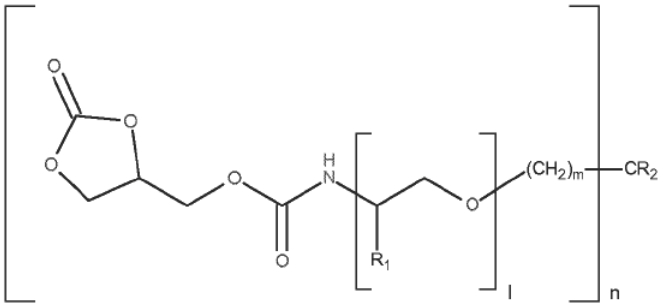
Tabla

Jeffamine®	Manejo de la reacción	Viscosidad [mPas]	Rendimiento [%]
T 403	Et_2O/H_2O, $NaHCO_3$, PTC*, 2 fases	-	72.6
	Et_2O/H_2O, $NaHCO_3$, PTC, 2 fases, 50% de exceso de cloroformiato	-	76.4
	THF/H_2O, $NaHCO_3$, sin PTC, inicialmente 1 fase, formación de 2 fases en el final de la reacción	-	34.1

	THF/H_2O, $NaHCO_3$, no PTC, inicialmente 1 fase, formación de 2 fases al final de la reacción, orden reverso de adición	-	14.8
T 3000	Et_2O/H_2O, NaHCO3, PTC, 2 fases, 10% de exceso de cloroformiato	7134	86.9
	THF/H_2O, $NaHCO_3$, PTC, 10% de exceso de cloroformiato, inicialmente 1 fase, formación de 2 fases al final de la reacción	6800	72.0
	THF, piridina, sin PTC, 10% de exceso de cloroformiato, 1 fase, el producto de reacción muestra un fuerte color rojo a la decoloración marrón	9537	45.8
T 5000	Et_2O/H_2O, $NaHCO_3$, PTC, 2 fases	3923	88.7
	$CHCl_3$, NEt_3, sin PTC, 1 fase, similar a la WO 2008/142097 A2	6630	41.2
*) El catalizador de transferencia de fase (PTC) fue en cada caso hidrogenosulfato de tetrabutilamonio.			

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar compuestos funcionalizados con ciclocarbonato de la fórmula general (I)



(I)

donde R_1 y R_2 en cada ocurrencia es seleccionado independientemente de hidrógeno, metilo y etilo,

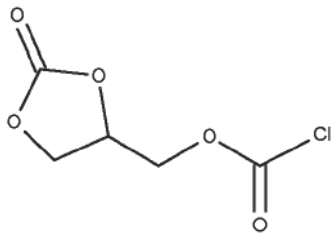
I en cada ocurrencia es independientemente de 2 a 50,

m en cada ocurrencia es independientemente 0 o 1, y

n es = 3,

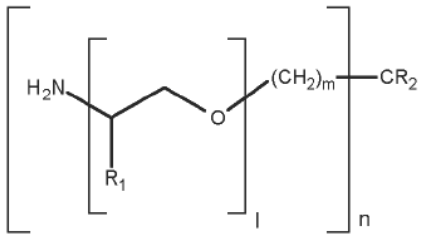
sujeto a la condición de que la suma de todos los valores de I en la molécula es de 5 a 100,

haciendo reaccionar un cloroformiato de fórmula (II)



(II)

con una amina trifuncional de la fórmula general (III)



(III),

caracterizado porque

la reacción se lleva a cabo en un sistema de dos fases acuosa/orgánica en presencia de una base auxiliar y de un catalizador de transferencia de fase.

2. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el solvente orgánico es seleccionado de tetrahidrofurano, dietil éter, cloroformo, cloruro de metileno y mezclas de los mismos.

3. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la base auxiliar es seleccionada de bicarbonato de sodio, piridina, trietilamina y mezclas de los mismos.

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el catalizador de transferencia de fase es seleccionado de sales de amonio cuaternario y preferiblemente es hidrogenosulfato de tetrabutilamonio.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** es utilizado 0.1% a 10% en peso de catalizador de transferencia de fase, con base en la cantidad total de sustancia.

6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** es llevado a cabo a temperatura ambiente.