

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 284**

51 Int. Cl.:

C07D 487/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2013 PCT/US2013/037713**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13163130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2013 E 13719358 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2841436**

54 Título: **Métodos para la producción de 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno por reacción de una carbodiimida disustituida y dipropilen triamina**

30 Prioridad:

**25.04.2012 US 201213455651
28.02.2013 US 201313780469**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2017

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**DACKO, CHRISTOPHER A.;
KARABIN, RICHARD F.;
WILSON, CRAIG A.;
ZAWACKY, STEVEN R. y
MCCOLLUM, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 284 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

Métodos para la producción de 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno por reacción de una carbodiimida disustituida y dipropilen triamina

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

Antecedentes de la invención

10

Se sabe que las guanidinas bicíclicas, tales como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), son químicamente activas y pueden utilizarse para catalizar varias reacciones químicas. Una consideración importante en la explotación comercial de guanidinas bicíclicas como un catalizador (para cualquier reacción) es que las guanidinas bicíclicas son relativamente económicas de adquirir y/o fáciles de producir.

15

Sin embargo, los métodos publicados para sintetizar guanidinas bicíclicas, con frecuencia son complicados, como es el utilizar procesos de síntesis de múltiples etapas y/o largos. Otros utilizan materiales de partida prohibitivamente costosos y/o peligrosos. Además, muchos métodos publicados no producen altos rendimientos de los productos deseados o producen subproductos, tales como anilina, que son difíciles de separar de las guanidinas bicíclicas y en sí mismos pueden ser peligrosos. También, muchos de estos métodos producen guanidinas bicíclicas de diferentes tipos que pueden ser difíciles de separar una de otra, y/o producen guanidinas bicíclicas en formas que son difíciles de manipular. HAO SHEN ET AL: "Ti-amide Catalyzed Synthesis of Cyclic Guanidines from Di-/Triamines and Carbodiimides", ORGANIC LETTERS, vol. 13, no. 17, 2011-09-02, páginas 4562-4565 divulga un proceso para la preparación de TBD por reacción de una carbodiimida disustituida y dipropilen triamina en tolueno como disolvente a 115 °C.

20

25

El documento WO 2011/079041 divulga un proceso para la preparación de TBD por reacción de una guanidina acíclica con dipropilen triamina.

30

La patente US 2011/224328 divulga un proceso para la preparación de TBD por reacción de una sal de guanidinio con dipropilen triamina.

Por lo tanto existe la necesidad de métodos seguros y eficientes para producir guanidinas bicíclicas.

35

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno que comprende formar una mezcla que comprende una carbodiimida disustituida, dipropilen triamina y un disolvente etéreo y/o un alcohol y calentar la mezcla a una temperatura de 160 °C o superior para hacer que la carbodiimida disustituida reaccione con la dipropilen triamina.

40

La presente invención se refiere además a métodos para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno que comprende formar una mezcla que comprende una carbodiimida disustituida y dipropilen triamina y calentar la mezcla a una temperatura de 160 °C o superior para hacer que la carbodiimida disustituida reaccione con la dipropilen triamina.

45

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a métodos para producir guanidinas bicíclicas. Más específicamente, la presente invención se refiere a métodos para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno que comprende hacer reaccionar una carbodiimida disustituida con dipropilen triamina ("DPTA"), también conocida como bis(3-aminopropil)amina.

50

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "carbodiimidias disustituidas" se refiere a un compuesto que tiene la fórmula $RN=C=NR^1$, en la que R y R^1 comprenden independientemente un grupo alquilo, y un grupo arilo o mezclas de los mismos. R y R^1 pueden ser el mismo o diferentes. En ciertas realizaciones, la carbodiimida disustituida comprende una dialquil carbodiimida y el grupo R/R^1 es un grupo alquilo alifático y/o cicloalifático, que tiene por ejemplo de 1 a 10 carbonos; dialquil carbodiimidias particularmente adecuadas incluyen, sin limitación, N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) (es decir, cuando R/R^1 es un grupo isopropilo), N,N'-d ciclohexil carbodiimida (DCC) (es decir, cuando R/R^1 es un grupo ciclohexilo), N,N'-di-*tert*-butilcarbodiimida (en la que R/R^1 es un grupo *tert*-butilo) y cualquier combinación de las mismas.

55

60

En ciertas realizaciones, la carbodiimida disustituida comprende una diaril carbodiimida y el grupo R/R^1 es un grupo arilo. Una diarilcarbodiimida particularmente adecuada es N,N'-di-*p*-tolilcarbodiimida (en la que R/R^1 es un residuo de tolueno). En ciertas realizaciones, se utilizan las combinaciones de una o más dialquilcarbodiimidias y/o una o más diarilcarbodiimidias.

65

En ciertas realizaciones, el método para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno incluye disolver primero la carbodiimida disustituida en un disolvente etéreo y/o en un alcohol antes de hacer reaccionar la carbodiimida disustituida con DPTA. Estas realizaciones algunas veces se refieren en la presente como el "proceso con disolvente". En realizaciones alternativas tratadas más adelante, los métodos para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno no utilizan un disolvente etéreo o alcohol y algunas veces se refieren en la presente como los "procesos sin disolvente".

En general, el proceso con disolvente se inicia disolviendo una carbodiimida disustituida en un disolvente etéreo y/o en un alcohol. Después, se añade dipropileno triamina a la carbodiimida disustituida disuelta. En algunas realizaciones, se calienta la mezcla de carbodiimida disustituida y disolvente y/o alcohol, tal como a una temperatura de 60 °C, antes de la adición del DPTA y en algunas realizaciones la mezcla se calienta a aproximadamente 60 °C después de la adición de DPTA. La mezcla se calienta además a una temperatura elevada de 160 °C o superior y se mantiene durante un período de tiempo suficiente para hacer reaccionar la carbodiimida disustituida y la dipropileno triamina, formando primero un compuesto intermedio (generalmente una guanidina monocíclica N,N'-disustituida) y formando después 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y una amina. La amina generada por la reacción de la carbodiimida disustituida y dipropileno triamina depende del grupo R/R¹. Por ejemplo, la amina será isopropil amina si R/R¹ es un grupo isopropilo o ciclohexilamina, si R/R¹ es un grupo ciclohexilo. Este subproducto de amina puede destilarse durante el curso de la reacción, de tal manera que todo lo que permanece en el recipiente de reacción con el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno al completar la reacción es el disolvente etéreo y/o el alcohol. De manera alternativa, el subproducto de amina puede eliminarse una vez completada la reacción.

Los disolventes etéreos adecuados que pueden utilizarse en el proceso con disolvente de la presente invención incluyen, pero no se limitan a butil carbitol formal.

Los alcoholes adecuados (es decir, disolventes alcohólicos) que pueden utilizarse en el proceso del disolvente de la presente invención incluyen pero no se limitan a, monoalcoholes o polioles, tales como 2-butoxietanol (es decir, butil cellosolve), dietilenglicol monobutil éter (es decir, butil CARBITOL), bisfenol A poliol hexaetoxilado y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones se utiliza 2-butoxietanol.

En general, el proceso sin disolvente de la presente invención se inicia al introducir la carbodiimida disustituida en un recipiente de reacción. Después se añade lentamente dipropileno triamina al recipiente de reacción, en el que la mezcla resultante se inicia y reacciona exotérmicamente. La mezcla se calienta a continuación a una temperatura elevada de 160 °C o superior y se mantiene durante un período de tiempo suficiente para hacer reaccionar la carbodiimida disustituida y la dipropileno triamina, formando primero un compuesto intermedio y formando después 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y una amina. Este subproducto de amina puede destilarse durante el transcurso de la reacción, o eliminarse cuando se completa la reacción. Puede añadirse un diluyente, tal como bisfenol A poliol hexaetoxilado al 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno formado en el recipiente de reacción.

La expresión "una temperatura elevada", cuando se utiliza en el contexto de los presentes procesos, es la temperatura de 160 °C o superior a la cual reacciona la carbodiimida disustituida con la dipropileno triamina para formar el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y la amina. En ciertas realizaciones, la temperatura elevada es de 170 °C o superior, o 180 °C o superior, y puede ser hasta de 220 °C, 230 °C, 240 °C o aún más. Generalmente, una temperatura mayor da como resultado un tiempo de reacción más corto. En ciertos procesos con disolvente, la temperatura elevada corresponde a la temperatura de reflujo del disolvente etéreo y/o el alcohol o la mezcla que se utiliza. Por ejemplo, cuando se utiliza 2-butoxietanol, la temperatura elevada corresponde a la temperatura de reflujo de 2-butoxietanol (aproximadamente 170 °C). En una realización particular, la carbodiimida disustituida comprende diaril carbodiimida y la temperatura elevada es de 160 °C, 170 °C o superior o 180 °C o superior.

La expresión "un período de tiempo suficiente" cuando se usa en el contexto del presente proceso, es el tiempo necesario para hacer que la carbodiimida disustituida reaccione sustancial o completamente con la dipropileno triamina. Por "reaccionar sustancialmente" se entiende el 70 % de conversión o más; por "reaccionar completamente" se entiende el 85 % de conversión o más. Este período de tiempo puede variar, dependiendo de las condiciones exactas de la reacción y, en el caso del proceso con disolvente, dependiendo del disolvente etéreo y/o el alcohol utilizado. Generalmente, el período de tiempo suficiente será de 1 a 6 horas, tal como de 1 a 4 horas o de 2 a 4 horas. El grado de reacción puede determinarse analizando los contenidos del recipiente de reacción utilizando técnicas espectroscópicas conocidas (IR, RMN de ¹³C, etc.) para confirmar la presencia o ausencia de la carbodiimida disustituida y la dipropileno triamina y para confirmar la presencia de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

En ciertas realizaciones, los procesos descritos en la presente memoria se realizan sin el catalizador. Sin embargo, en otras realizaciones, se utiliza un catalizador. Cualquier catalizador que incremente la tasa de reacción entre la carbodiimida disustituida y la dipropileno triamina puede utilizarse de acuerdo con los métodos actuales, tal como un catalizador de ácido débil. Los catalizadores de ácido débil adecuados incluyen, pero no se limitan a tiourea, t-dodecilmcaptano, 2-mercaptoetanol y bisfenol A. En ciertas realizaciones, el catalizador es un aditivo y en otras puede introducirse un catalizador como una impureza en la carbodiimida, posiblemente generada como un subproducto del proceso de fabricación. Incluso estas cantidades traza de catalizador pueden incrementar la tasa de reacción. Si se utiliza el catalizador, puede añadirse la carbodiimida.

En ciertas realizaciones, el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno se aísla del disolvente etéreo y/o el alcohol mediante destilación a presión atmosférica. En ciertas realizaciones, después del proceso de destilación, el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno puede recuperarse en forma de polvo. De manera alternativa, el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno puede mantenerse en solución con el disolvente etéreo y/o con el alcohol para uso subsecuente. Como se señaló antes, en ambos procesos con disolvente y sin disolvente el subproducto de amina puede eliminarse del recipiente de reacción mediante destilación. En ciertas realizaciones, esta destilación se lleva a cabo simultáneamente con la reacción. Por "simultáneamente" se entiende que la destilación se lleva a cabo durante la reacción en la cual se forma el 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno. Aunque los inventores no desean limitarse a ningún mecanismo, en ciertas realizaciones, la destilación del subproducto de amina simultáneamente con la reacción puede dar como resultado que la reacción ocurra más eficientemente, es decir, más rápidamente y/o con un mayor porcentaje de conversión.

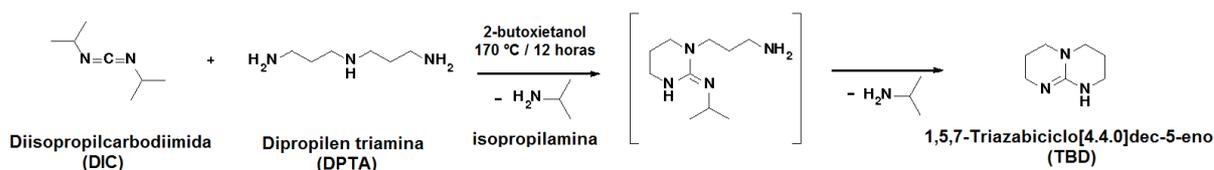
La guanidina bicíclica aislada (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD)), formada en cualquiera de los procesos con disolvente y sin disolvente, antes descritos, la cual se encuentra en forma de solución o en forma de polvo, puede añadirse entonces a cualquier composición en la cual puede utilizarse la guanidina bicíclica. Por ejemplo, la guanidina bicíclica formada a partir del proceso descrito en la presente memoria puede añadirse a una composición de revestimiento electrodepositable, tal como la composición de revestimiento electrodepositable que se describe en la Patente US-7.842.762.

Como se utiliza en la presente memoria, a menos que expresamente se especifique de otro modo, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", aún incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria se propone que incluya todos los sub-intervalos abarcados en el mismo. El plural abarca el singular y viceversa. Por ejemplo, aunque la invención se ha descrito en términos de "una" carbodiimida disustituida, "un" alcohol, "el" grupo R/R¹, y similares, pueden utilizarse mezclas de estos y otros componentes. También, como se utiliza en la presente memoria, el término "polímero" significa que se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más. Con el alcance de la presente invención, cuando se dan intervalos, puede combinarse cualquier punto final de esos intervalos y/o números dentro de esos intervalos. "Incluyendo", "tal como", "por ejemplo" y términos similares se refiere a que "incluye/tal como/por ejemplo pero no se limita a".

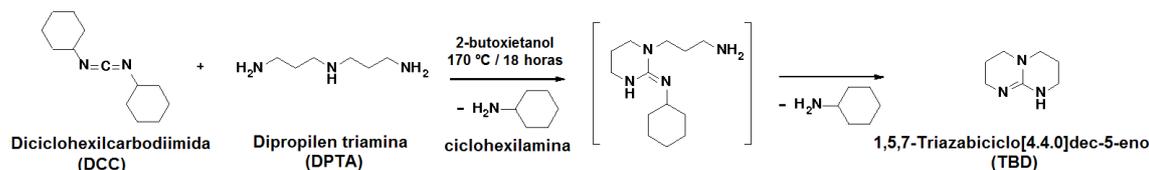
Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

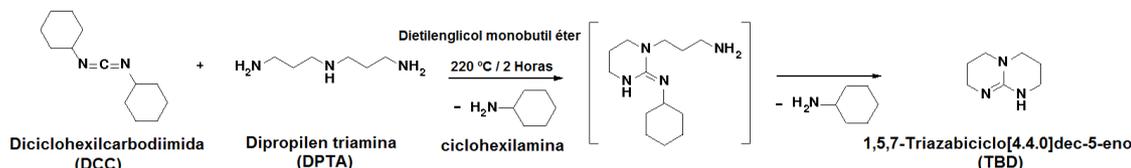
Ejemplo 1: Vía de la DIC en 2-butoxietanol



Se equipó un matraz de 4 bocas con una sonda de temperatura, un agitador mecánico de acero inoxidable y un condensador de agua helada. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz, saliendo a través del condensador y a continuación a través de una trampa fría unida que contenía hielo seco y etanol utilizada para atrapar el destilado de isopropilamina. El matraz se cargó con 2-butoxietanol (220 ml) y *N,N*-diisopropilcarbodiimida (151,4 g, 1,2 mol) y se calentó hasta 60 °C. A continuación, se añadió lentamente dipropilen triamina (131,2 g, 1,0 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 40 °C (~60 °C → 100 °C). La reacción se calentó lentamente a 170 °C y se calentó a reflujo a esa temperatura durante 12 horas. La solución homogénea naranja se enfrió a continuación, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (38,8 % en peso, 94,6 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía únicamente en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en 2-butoxietanol. El análisis de RMN de ¹³C del destilado confirmó la captura del subproducto isopropilamina (129 ml) como único compuesto.

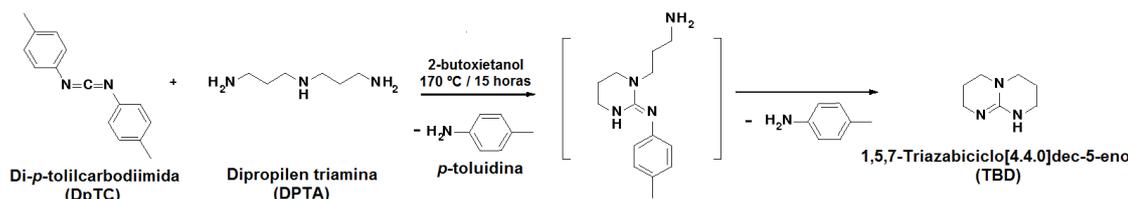
Ejemplo 2: Vía de la DCC en 2-butoxietanol

- 5 Se equipó un matraz de 4 bocas con una sonda de temperatura, un agitador mecánico de acero inoxidable y un condensador de agua helada. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz y saliendo a través del condensador. El matraz se cargó con 2-butoxietanol (220 ml) y *N,N*-dicyclohexilcarbodiimida (247,6 g, 1,2 mol), y se calentó a 60 °C. A continuación, se añadió lentamente dipropilen triamina (131,2 g, 1,0 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 14 °C (~58 °C → 72 °C). La reacción se calentó lentamente a 170 °C y se calentó a reflujo a esa temperatura durante 18 horas. La solución homogénea naranja se enfrió a
- 10 continuación, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (32,9 % en peso, 80,2 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y ciclohexilamina (2,5 %) en 2- butoxietanol.

15 Ejemplo 3: Vía de la DCC en dietilenglicol monobutil éter

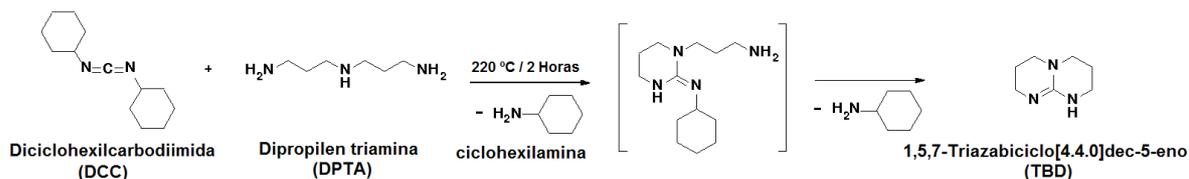
- 20 Se equipó un matraz de 4 bocas para la destilación total, junto con una sonda de temperatura y un agitador mecánico de acero inoxidable. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz y saliendo a través del aparato de destilación. El matraz se cargó con dietilenglicol monobutil éter (210 ml) y *N,N*-dicyclohexilcarbodiimida (247,6 g, 1,2 mol) y se calentó hasta 60 °C. A continuación, se añadió lentamente dipropilen triamina (131,2 g, 1,0 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 41 °C (~61 °C → 102 °C). La reacción se calentó a 140 °C y se mantuvo durante 1 hora, luego se calentó a 220 °C y se mantuvo durante 2 horas. La solución homogénea naranja se enfrió a continuación, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (35,4 % en peso, 81,0 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía únicamente en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en dietilenglicol monobutiléter. El análisis de RMN de ¹³C y el análisis de CG/EM del destilado confirmaron la captura de
- 25 ciclohexilamina (199 ml).

30

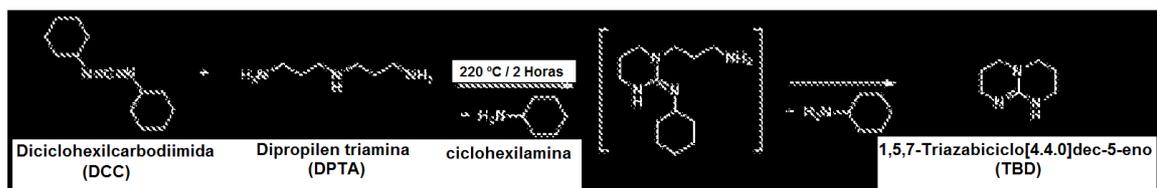
Ejemplo 4: Vía de la DpTC en 2-butoxietanol

- 35 Se equipó un matraz de 4 bocas con una sonda de temperatura, una barra de agitación magnética y un condensador de agua helada. Se hizo un barrido de nitrógeno seco, saliendo a través del condensador. El matraz se cargó, a temperatura ambiente, con 2-butoxietanol (11 ml), *N,N*-di-*p*-tolilcarbodiimida (13,5 g, 0,06 mmol) y dipropilen triamina (6,64 g, 0,05 mol). Se observó una exotermia de 34 °C (~ 23 °C → 57 °C). La reacción se calentó lentamente a 170 °C y se calentó a reflujo a esa temperatura durante 15 horas. La solución homogénea de color pardo anaranjado se enfrió entonces, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (19,9 % en peso, 79,1 % de conversión). Los análisis de RMN de ¹³C y GC indicaron que el material consistía en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y *p*-toluidina
- 40 (36,8 %) en 2-butoxietanol.

45

Ejemplo 5: Vía de la DCC (100 % de sólidos, post-adición de polioli, 20 % de exceso de DCC)

5 Se equipó un matraz de 4 bocas para la destilación total, junto con una sonda de temperatura y un agitador mecánico de acero inoxidable. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz, saliendo a través del aparato de destilación. El matraz se cargó con *N,N'*-dicyclohexilcarbodiimida (247,6 g, 1,2 mol) seguido por la adición lenta de dipropilen triamina (131,2 g, 1,0 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 31 °C (~ 24 °C → 55 °C). La reacción se calentó a 170 °C y se mantuvo durante 1 hora, luego se calentó a 220 °C y se mantuvo durante 2 horas. Después de la retención final, se añadió bisfenol A polioli hexaetoxilado (417,0 g, 0,85 mol) como diluyente. La solución homogénea naranja se agitó a continuación, se enfrió, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (21,3 % en peso, 94,4 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía únicamente en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en bisfenol A polioli hexaetoxilado. Los análisis de RMN de ¹³C y CG/EM del destilado confirmaron la captura de ciclohexilamina (175 ml).

Ejemplo 6: Vía de la DCC (100 % de sólidos, post-adición de polioli, 2 % de exceso de DCC)

20 Se equipó un matraz de 4 bocas para la destilación total, junto con una sonda de temperatura y un agitador mecánico de acero inoxidable. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz, saliendo a través del aparato de destilación. El matraz se cargó con *N,N'*-dicyclohexilcarbodiimida (210,5 g, 1,02 mol) seguido de la adición lenta de dipropilen triamina (131,2 g, 1,00 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 32 °C (~23 °C → 55 °C). La reacción se calentó a 170 °C y se mantuvo durante 1 hora, luego se calentó a 220 °C y se mantuvo durante 2 horas. Después de la retención final, se añadió bisfenol A polioli hexaetoxilado (319,8 g, 0,65 mol) como diluyente. La solución homogénea naranja se agitó entonces, se enfrió, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (28,0 % en peso, 93,7 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía únicamente en 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0]dec-5-eno en bisfenol A polioli hexaetoxilado. El análisis de RMN de ¹³C y CG/EM del destilado confirmaron la captura de ciclohexilamina (229 ml).

Ejemplo 7: Vía de la DCC (100 % sólidos, post-adición de polioli, exceso de DCC al 2 %, pureza de la DCC 98 %, catalizador ácido débil)

35 Se equipó un matraz de 4 bocas para la destilación total, junto con una sonda de temperatura y un agitador mecánico de acero inoxidable. Se hizo un barrido de nitrógeno seco a través del matraz, saliendo a través del aparato de destilación. El matraz se cargó consecutivamente con *N,N'*-dicyclohexilcarbodiimida (210,5 g, 1,02 mol, 98 % de pureza - Dalian Harsou Chemical Co., Ltd), bisfenol A (0,570 g, 0,0025 mol) y dipropilen triamina (131,2 g, 1,00 mol). Tras la adición de dipropilen triamina, se observó una exotermia de 30 °C (24 °C → 54 °C). La reacción se calentó a 140 °C y se mantuvo durante 1 hora, luego se calentó lentamente a 220 °C y se mantuvo durante 2 horas. Después de la retención final, se añadió bisfenol A polioli hexaetoxilado (319,8 g, 0,65 mol) como diluyente. La solución homogénea naranja se agitó entonces, se enfrió, se vertió del recipiente de reacción y se usó sin purificación adicional. La concentración de TBD en la solución final se determinó por HPLC (29,3 % en peso, 96,7 % de conversión). El análisis de RMN de ¹³C indicó que el material consistía únicamente en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en bisfenol A polioli hexaetoxilado. Debe observarse que al intentar realizar el procedimiento anterior en ausencia de bisfenol A se obtuvo una conversión significativamente más baja a TBD, como se analizó por HPLC (26,9 % en peso, conversión de 88,7 %). Esto demuestra que el uso de un catalizador de ácido débil, como el bisfenol A, mejora la conversión a TBD en la reacción de DPTA con una DCC con una pureza del 98 %.

Mientras que realizaciones particulares de esta invención se han descrito anteriormente con fines de ilustración, será evidente para los expertos en la materia que se pueden hacer numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, que comprende:
- 5 (a) formar una mezcla que comprende carbodiimida disustituida y dipropilen triamina; y
 (b) calentar dicha mezcla para hacer que dicha carbodiimida disustituida reaccione con dicha dipropilen triamina, en donde dicho calentamiento se realiza a una temperatura de 160 °C o superior.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la adición de un diluyente después de la etapa (b).
3. El método de la reivindicación 1, en donde dicho método se lleva a cabo en ausencia de disolvente etéreo y/o alcohol.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho método comprende:
- (a) formar una mezcla que comprende una carbodiimida disustituida, dipropilen triamina y un disolvente etéreo y/o un alcohol.
- 20 5. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 4, en el que dicho calentamiento se realiza a una temperatura de 170 °C o superior.
6. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 4, en el que dicha carbodiimida disustituida comprende dialquilcarbodiimida, preferiblemente dicha dialquilcarbodiimida comprende *N,N'*-diisopropilcarbodiimida, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida o combinaciones de las mismas.
- 25 7. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 4, en el que dicha carbodiimida disustituida comprende diarilcarbodiimida, preferiblemente dicha diarilcarbodiimida comprende di-*p*-toluencarbodiimida.
- 30 8. El método de la reivindicación 4, en el que la mezcla de la etapa (a) se forma en alcohol.
9. El método de la reivindicación 8, en el que dicho alcohol comprende 2- butoxietanol, dietilenglicol monobutil éter, bisfenol A poliol hexaetoxilado o combinaciones de los mismos.
- 35 10. El método de la reivindicación 3 o la reivindicación 4, que comprende además:
- (c) destilar el subproducto de la reacción de la etapa (b), en donde la etapa (c) y la etapa (b) son simultáneas.
11. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 4, en el que la mezcla de la etapa (a) comprende además un catalizador ácido débil.