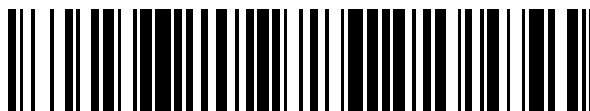


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 065**

51 Int. Cl.:

**C07D 487/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2012 PCT/US2012/026144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12116080**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2012 E 12708445 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2678340**

54 Título: **Preparación de sales de guanidina bicíclica en un medio acuoso**

30 Prioridad:

**25.02.2011 US 201113035048**

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

**01.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HICKENBOTH, CHARLES R.;  
DACKO, CHRISTOPHER A.;  
ZAWACKY, STEVEN R. y  
MCCOLLUM, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 657 065 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

Preparación de sales de guanidina bicíclica en un medio acuoso

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para preparar compuestos de guanidina bicíclica y, más particularmente, a métodos para preparar sales de guanidina bicíclica en un medio acuoso.

10 **Antecedentes de la invención**

Los óxidos de dialquilestaño se han utilizado tradicionalmente como catalizadores de curado para revestimientos de electrodeposición. Sin embargo, los óxidos de dialquilestaño han sido sometidos a numerosas restricciones reguladoras por diversos países debido a las preocupaciones medioambientales. Por lo tanto, el bismuto se ha utilizado con mayor frecuencia como catalizador de curado para revestimientos de electrodeposición en lugar de óxido de dialquilestaño. Existen, sin embargo, una serie de inconvenientes asociados al uso de bismuto como catalizador de curado. Por ejemplo, el bismuto es a menudo un catalizador menos eficaz para diversas composiciones de electrodeposición cuando se compara con el óxido de dialquilestaño. Además, puede haber problemas de coste y disponibilidad asociados al uso de bismuto como catalizador de curado en el futuro. Por consiguiente, existe la necesidad de un catalizador alternativo para su uso en un revestimiento de electrodeposición. Además, existe también la necesidad de un revestimiento de electrodeposición que se encuentre sustancialmente libre de estaño.

Un material que se evalúa para su uso en revestimientos de electrodeposición como un posible sustituto de catalizadores metálicos es guanidinas cíclicas, tales como guanidinas bicíclicas y sales de guanidinas bicíclicas. Convencionalmente, las guanidinas bicíclicas y las sales de guanidinas bicíclicas pueden prepararse de diversas maneras, pero los métodos más conocidos requieren altas temperaturas y largos tiempos de reacción, o reactivos costosos y tóxicos, o ambos. Idealmente, sería altamente deseable encontrar un método de bajo coste, relativamente seguro y eficiente para la producción de guanidinas bicíclicas y/o sales de guanidinas bicíclicas.

El documento EP A 0 198 680 describe un proceso para la producción de guanidinas bicíclicas haciendo reaccionar una bis(aminoalquil)amina a temperatura ambiente y elevada con un compuesto de la fórmula  $CX_2$  (I) o  $(R^1)(R^2)CX$  (II) en la que X es oxígeno o azufre y  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente átomos de halógeno, grupos  $-NH_2$  o grupos alcóxido, por ejemplo disulfuro de carbono.

35 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un método para formar una sal de guanidina bicíclica que comprende: (a) mezclar agua con un compuesto que tiene la fórmula general  $CX_n$ , en la que X es N, O o S y en donde n es 2 a 4, o un compuesto que comprende uno o más de una sal de carbonato de guanidina, diciandiamida, cianamida, carbonato de propileno, alquilortoformiatos y 1,1'-tiocarbonil diimidazol; (b) añadir un ácido a (a); (c) dejar reaccionar exotérmicamente (b) con agitación; (d) añadir dipropilén triamina a (c); y (e) calentar (d) a una temperatura de reflujo.

45 **Descripción detallada**

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de forma tan precisa como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación típica encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

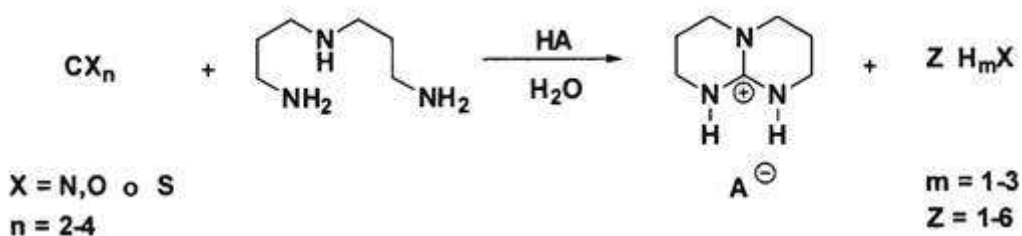
Además, se debe entender que se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, salvo que se indique específicamente de otro modo. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de otra manera, aunque "y/o" pueden utilizarse explícitamente en ciertos casos.

Como se mencionó previamente, la presente invención se refiere a métodos para producir sales de guanidina bicíclica ("BCG"); estos métodos pueden ser métodos de menor coste, más eficientes y/o más seguros que los métodos actuales. En ciertas realizaciones, los nuevos métodos pueden llevarse a cabo sin el uso de altas temperaturas y sin largos tiempos de reacción. Además, en ciertas realizaciones, los nuevos métodos no utilizan reactivos costosos ni tóxicos.

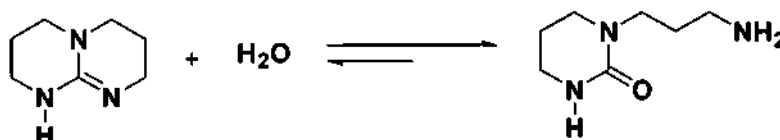
En una realización, las sales de guanidinas bicíclicas pueden formarse mediante una ruta de intercambio de

5 guanidina. Más específicamente, como se ilustra a continuación, se combina dipropilen triamina (DPTA), en presencia de agua y ácido (HA), con una molécula que contiene un carbono altamente electrófilo, cuyas valencias quedan satisfechas por átomos fuertemente electronegativos (CX<sub>n</sub>), en donde X es N, O o S y en donde n es 2-4. Esta reacción produce la sal de ácido de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno en agua junto con el subproducto correspondiente Z (H<sub>m</sub>X), en el que m es 1-3 y Z es 1-6.

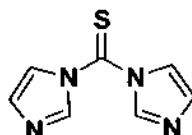


Esquema 1

10 La sal de ácido de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno puede entonces reaccionar además con agua para formar una urea monocíclica como se ilustra en la siguiente reacción:



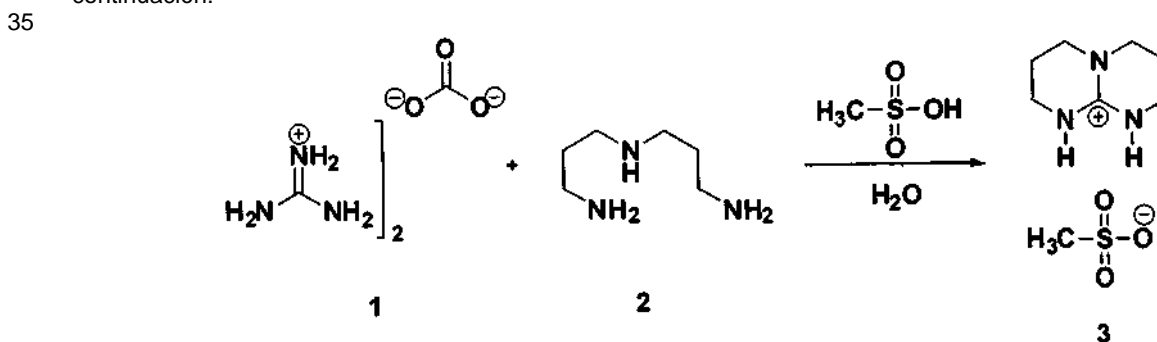
15 Las moléculas a modo de ejemplo CX<sub>n</sub> que se pueden usar en las realizaciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, disulfuro de carbono. Como alternativa, una o más sales de carbonato de guanidina (mostradas como (1) en los esquemas 2 y 3 siguientes), dicianidamida (mostrada como (5) en el Esquema 4 siguiente), cianamida de carbonato de propileno, alquilortoformiatos y 1,1'-tiocarbonil diimidazol (TCDI), como se muestra a continuación:



se podría/n usar.

25 Los ácidos (HA) a modo de ejemplo que pueden usarse incluyen, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido crómico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido oxálico y combinaciones de los mismos.

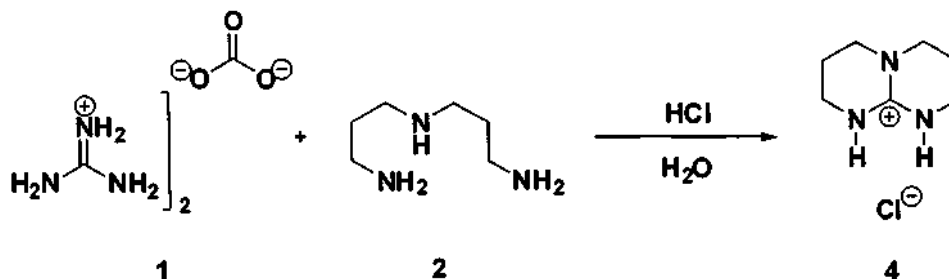
30 En otra realización a modo de ejemplo más específica, como se muestra en el Esquema 2 y el Ejemplo 1 siguientes, una sal de carbonato de guanidina (1) se disuelve en agua y se hace reaccionar con ácido metanosulfónico, seguido de la adición de dipropilen triamina (2). La solución resultante se calienta a reflujo y se agita durante 16-24 horas para producir la sal de ácido metanosulfónico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (3) en agua, como se muestra a continuación:



Esquema 2

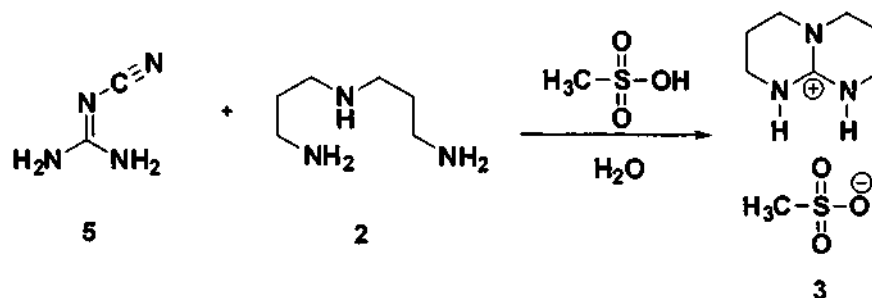
En otra realización a modo de ejemplo específica, como se muestra en el Esquema 3 y el Ejemplo 2 siguientes, una sal de carbonato de guanidina (1) se disuelve en agua y se hace reaccionar con ácido clorhídrico, seguido de la adición de dipropilen triamina (2). La solución resultante se calienta a reflujo y se agita durante 4-6 horas para producir la sal de cloruro de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (4) en agua, como se muestra a continuación:

5



Esquema 3

- 10 En otra realización a modo de ejemplo específica, como se muestra en el Esquema 4 y el Ejemplo 3 siguientes, se disuelve dicianidamida (5) en agua y se hace reaccionar con ácido metanosulfónico, seguido de la adición de dipropilen triamina (2). La solución resultante se calienta a reflujo y se agita durante 2-4 horas para producir la sal de ácido metanosulfónico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (3) en agua, como se muestra a continuación:



15

Esquema 4

- 20 De esta manera, la presente invención proporciona un método de bajo coste, relativamente seguro y/o eficiente para producir sales de guanidinas bicyclicas que están disponibles para su uso en una amplia variedad de sistemas de revestimientos, incluyendo el uso como sustitutos de catalizadores de metales pesados en sistemas de electrodeposición.

### Ejemplo 1

25

#### Sal de Ácido Metanosulfónico de Guanidina Cíclica en Agua

n.º Material	partes
1 Carbonato de guanidina	22,5
2 Ácido metanosulfónico	24
3 Agua DI	46,5
4 Dipropilen triamina	32,8

- 30 Los materiales 1 y 3 se añadieron a un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y entrada de gas inerte. A continuación, el material 2 se añadió gota a gota y la mezcla se dejó reaccionar exotérmicamente a 50 °C. Después de agitar adicionalmente durante 8 minutos, el material 4 se añadió todo de una vez. Se produjo una segunda exotermia. Después de agitar brevemente a temperatura ambiente, la mezcla se calentó a reflujo y se siguió el progreso de la reacción mediante RMN de <sup>13</sup>C. La reacción se desarrolla como se ilustra en el Esquema 2 anterior. Al cabo de 18,5 horas, el análisis de RMN de <sup>13</sup>C sugirió aproximadamente un 80 % de conversión de dipropilen triamina a la sal de ácido metanosulfónico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-eno.

35

**Ejemplo 2**Demostración del Uso de Ácido Clorhídrico como Ácido

n.º	Material	partes
1	Carbonato de guanidina	54,6
2	Ácido clorhídrico concentrado	83,33
3	Agua DI	138
4	Dipropilen triamina	170,6

5

Los materiales 1 y 3 se añadieron a un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y entrada de gas inerte. A continuación, el material 2 se añadió gota a gota, y la mezcla se dejó reaccionar exotérmicamente a 61 °C. Después de agitar adicionalmente durante 5 minutos, el material 4 se añadió todo de una vez y la reacción se dejó reaccionar exotérmicamente a 97 °C. La mezcla se calentó entonces a reflujo y se siguió el progreso de la reacción por RMN de <sup>13</sup>C. La reacción se desarrolla como se ilustra en el Esquema 3 anterior. Al cabo de 4 horas, el análisis de RMN de <sup>13</sup>C sugirió aproximadamente un 40 % de conversión de dipropilen triamina a la sal de ácido clorhídrico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

10

**Ejemplo 3**Discusión del uso de Diciandiamida como Fuente de Carbono

n.º	Material	partes
1	diciandiamida	42
2	ácido metanosulfónico	96,1
3	Agua DI	138
4	Dipropilen triamina	131,2

15

Los materiales 1 y 3 se añadieron a un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y entrada de gas inerte. A continuación, el material 2 se añadió gota a gota, y la mezcla se dejó reaccionar exotérmicamente a 98 °C. Después de agitar adicionalmente durante 100 minutos, el material 4 se añadió a lo largo de 25 minutos y la reacción se dejó reaccionar exotérmicamente a 67 °C. La mezcla luego se calentó a reflujo y el progreso de la reacción se siguió por RMN de <sup>13</sup>C. La reacción se desarrolla como se ilustra en el Esquema 4 anterior. Al cabo de 155 minutos, el análisis de RMN de <sup>13</sup>C sugirió que la mezcla contenía aproximadamente un 32 % de conversión de dipropilen triamina a la sal de ácido metanosulfónico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno junto con un producto no identificado.

20

25

## REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una sal de guanidina bicíclica que comprende:
  - 5 (a) mezclar agua con un compuesto que tiene la fórmula general  $CX_n$ , en la que X es N, O o S y en donde n es 2 a 4, o un compuesto que comprende uno o más de una sal de carbonato de guanidina, dicianidamida, cianamida, carbonato de propileno, alquilortoformiatos y 1,1'-tiocarbonil diimidazol;
  - (b) añadir un ácido a (a);
  - (c) dejar reaccionar exotérmicamente (b) con agitación;
  - 10 (d) añadir dipropileno triamina a (c); y
  - (e) calentar (d) a temperatura de reflujo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende disulfuro de carbono.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido comprende ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido crómico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido oxálico y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende una sal de carbonato de guanidina y en el que el ácido comprende ácido metanosulfónico.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende una sal de carbonato de guanidina y en el que el ácido comprende ácido clorhídrico.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto comprende dicianidamida y en el que el ácido comprende ácido metanosulfónico.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de guanidina bicíclica formada comprende una sal de ácido metanosulfónico de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de guanidina bicíclica formada comprende una sal de cloruro de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido de la etapa (b) se añade gota a gota.