

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 914**

51 Int. Cl.:

C07D 317/38 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2014 PCT/EP2014/051784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2014 E 14702016 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2951166**

54 Título: **Bloques de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida, su preparación y uso**

30 Prioridad:

31.01.2013 EP 13153383

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

12.11.2020

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**WÖLFLE, HEIMO;
WALTHER, BURKHARD y
PUTZIEN, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 792 914 T3

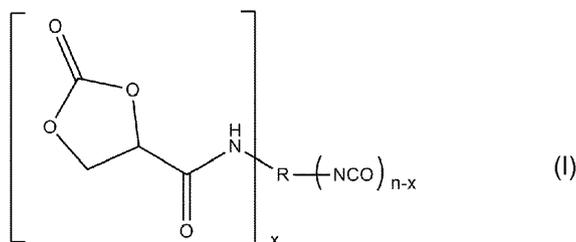
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Bloques de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida, su preparación y uso

La presente divulgación se refiere a una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de la fórmula (I),

5



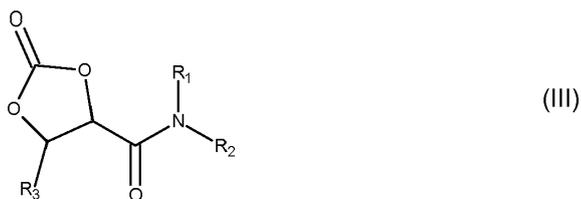
en la que R es un radical n-valente, n es un número entero de 2 a 4, preferentemente 2 a 3, y x es un número entero de 1 a n-1, a un proceso para la preparación de una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de fórmula (I) por reacción del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II)

10



con un poliisocianato de la fórmula $R(NCO)_n$, en el que R y n tienen los significados dados, al uso de una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de la fórmula (I) para la preparación de un prepolímero sustituido por 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida y a dicho prepolímero sustituido por 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida así obtenible. Compuestos estructuralmente similares son descritos en la solicitud de patente internacional WO 2013/092011 A1 del presente solicitante con prioridad del 22/12/2011, publicada el 27/06/2013, en la que son descritas 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas de la fórmula (III),

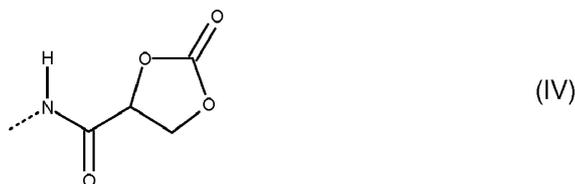
15



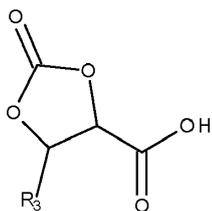
20

en la que R2 puede ser, *inter alia*, un radical n-valente ($n > 1$) que está sustituido por n-1 grupos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida adicionales de la fórmula general (IV),

25



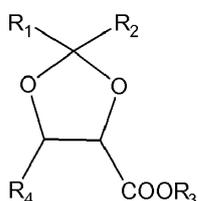
procesos para la preparación de estas 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas, procesos para la preparación de los ácidos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílicos de la fórmula (V),



(V)

5 y el uso de dichas 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas para la preparación de (poli)-hidroxiuretanos. Sin embargo, el documento PCT/EP2012/072589 no describe los compuestos de acuerdo con la presente invención con -grupos NCO en la molécula.

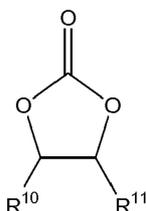
El documento WO 2004/003001 A1 describe compuestos de la fórmula general (VI)



(VI)

10 en los que R₁ y R₂ pueden ser radicales independientes el uno del otro, R₁+R₂ = O o CR₁+R₂ puede ser un grupo cicloalquilo de 3-6 miembros. R₄ puede ser hidrógeno, alquilo C₁₋₈ cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅₋₁₂ o arilo C₆₋₁₅. R₃ puede ser alquilo C₁₋₈ o arilo C₆₋₁₅ de cadena lineal o ramificada. En general, el documento WO 2004/003001 A1 describe la separación enzimática del racemato de los enantiómeros de tipo (VI), pero sin indicar una síntesis para estos compuestos.

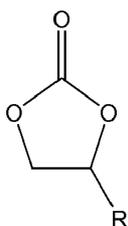
15 El documento EP 1941946 A1 describe el uso de un catalizador de carbonitruros, *inter alia*, para la preparación de ciertos carbonatos orgánicos disueltos. Estos pueden ser también compuestos de la fórmula general (VII),



(VII)

20 en los que R¹⁰ y R¹¹, independientemente el uno del otro, son sustituyentes opcionales seleccionados. Los posibles significados de los sustituyentes son grupos alquilo, arilo, heteroarilo y éster CO₂A, en los que A puede ser a su vez alquilo o arilo, por ejemplo, alquilo C₁₋₆ de cadena lineal o ramificada, preferentemente alquilo C₁₋₃ y particularmente preferentemente metilo o etilo. Sin embargo, no se indica ninguna síntesis para los sistemas de 2-oxo-1,3-dioxolano.

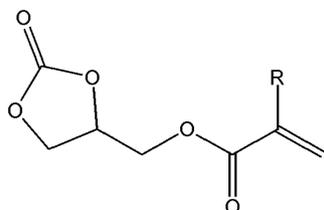
25 El documento JP 2006-003433 A desvela una composición de sellado para elementos de pantalla de cristal líquido que comprende un compuesto de la fórmula general (VIII),



(VIII)

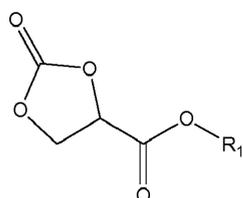
en el que R es H, un grupo hidroxilo, un grupo ciano, un grupo de ácido carboxílico, un anillo aromático opcionalmente sustituido, un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclica, un grupo acilo o un grupo éster. También es mencionado el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico (R = COOH).

5 El documento EP 0001088 A1 describe, *inter alia*, 2-oxo-1,3-dioxolanos de la fórmula general (IX), en los que R puede ser H o CH₃.



(IX)

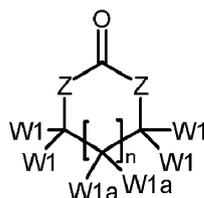
10 El documento EP 2397474 A1 describe ésteres del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de la fórmula (X)



(X)

15 en los que R₁ puede ser, *inter alia*, Me o Et o un radical n-valente que puede estar sustituido por un máximo de n-1 grupos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxilo adicionales, un proceso para su preparación mediante la carboxilación de los epóxidos correspondientes, un proceso para su transesterificación, y también su uso para la preparación de hidroxiuretanos y como grupos finales para el bloqueo de aminas.

El documento US 2010/0317838 A1 describe compuestos de la fórmula (XI)



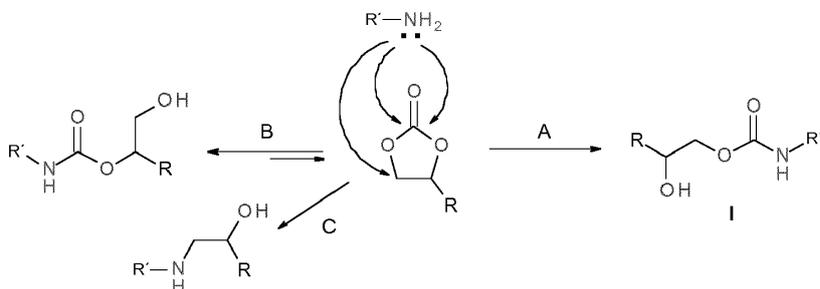
(XI)

20 en los que Z = O y n = 0, al menos uno de los radicales W1 o W1a comprende un glucósido protegido, y cada uno de los radicales W1 y W1a, independientemente el uno del otro, puede ser también, *inter alia*, un grupo de amidas.

25 Los poliuretanos a base de poliisocianatos son una familia de polímeros de amplia aplicación. Estos polímeros son usados para zapatos, colchones, piezas de automóviles, equipos deportivos, cuero artificial, y similares. También en la química de la construcción son uno de los materiales más aplicados, por ejemplo, para selladores, adhesivos, revestimientos y espumas en áreas tal como minería, techado, pisos, fijación de baldosas e impermeabilización, por nombrar algunas. La alta resistencia a los ácidos, álcalis y productos químicos de las composiciones curadas obtenidas de esta manera es ventajosa. Sin embargo, los compuestos monoméricos de isocianato de bajo peso molecular son intrínsecamente tóxicos y sensibilizantes. El grado de toxicidad está directamente correlacionado con la volatilidad de los monómeros. En procesos de producción industrial cerrada (por ejemplo, zapatos, espumas, piezas formadas, etc.) estas cuestiones desempeñan un papel menor, pero cuando se trata de aplicaciones en las que el curado es realizado abiertamente, los problemas de salud plantean grandes preocupaciones sobre el uso de los isocianatos, especialmente en aplicaciones de "hágalo usted mismo" y de pulverización. Por lo tanto, la industria y el mundo académico han invertido una cantidad considerable de trabajo para evitar el uso de isocianatos para obtener poliuretanos.

35 La forma más prometedora es la apertura de anillos de carbonatos cíclicos con aminas para producir hidroxiuretanos. Los compuestos de carbonatos cíclicos son toxicológicamente aceptables. De este modo, por ejemplo, el carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano) es usado regularmente en cosméticos.

Los compuestos de carbonato cíclico se hacen reaccionar con aminas con apertura de anillo, *inter alia*, para dar hidroxiuretanos (véase el esquema de fórmula a continuación):



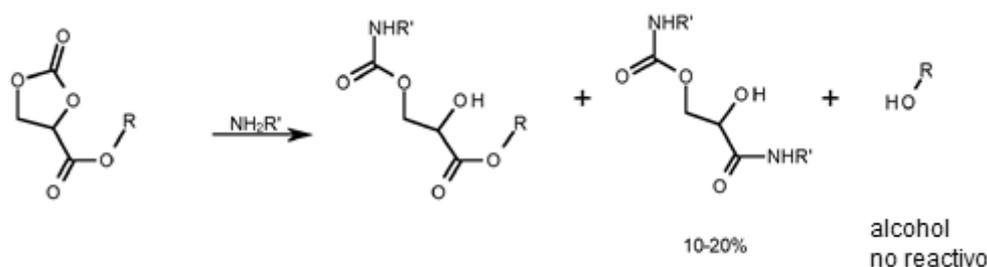
5 Las desventajas de los sistemas basados en carbonato de glicerol son la baja regioselectividad, que conduce a las vías de reacción A, B y C, la reactividad comparativamente baja de los sistemas a temperatura ambiente, y el hecho de que los catalizadores que aumentan la velocidad de apertura del anillo obviamente también promueven la retroreacción, que puede conducir a una descomposición parcial de los productos ya formados.

10 En el documento EP 2397474 A1 mencionado con anterioridad, estos problemas han sido resueltos parcialmente usando un grupo éster en lugar de un grupo éter en R. Este grupo de retiro de electrones conduce a un aumento considerable de la velocidad de reacción y a una preferencia por la vía de reacción A. En el caso de los hidroxiuretanos [I] secundarios formados, no ha sido observada ninguna retroreacción. Sin embargo, la producción de aglutinantes que comprenden dos o más grupos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxilo en la molécula es difícil, ya que tiene lugar
15 mediante una transesterificación, durante la cual también puede ser atacado el anillo de ciclocarbonato.

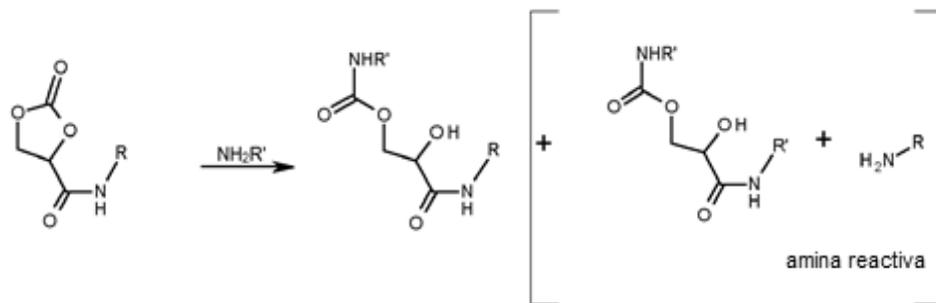
El documento US 2010/0317838 A1 mencionado con anterioridad da la impresión de que esta reacción de apertura de anillo es independiente de la naturaleza de R (véase la reivindicación 17 del documento US 2010/0317838 A1 que está dirigida a la apertura de anillo de los compuestos de la reivindicación 1 que pueden contener grupos de ésteres o grupos de amidas por igual). Sin embargo, esta impresión es bastante engañosa.

20 En primer lugar, han sido realizado estudios (cf. H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 3678-3685 (2001)) de acuerdo con los que la reactividad de los 2-oxo-1,3-dioxolanos, que están sustituidos en la posición 4 con el grupo R, con aminas aumenta en el orden: R = Me < R = H < R = Ph < R = CH₂OPh << R = CF₃.

25 En segundo lugar, en el caso de los productos del documento EP 2397474 A1 mencionado con anterioridad, en los que la cadena principal polimérica está unida a través de enlaces de éster, es decir, R en el esquema de fórmula a continuación significa la cadena principal polimérica, la reacción de apertura del anillo (endurecimiento) está acompañada de una cierta cantidad de aminólisis del enlace de éster que conduce al desprendimiento de la cadena principal en forma de un alcohol no reactivo.



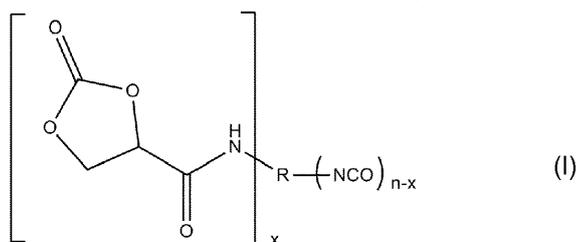
30 En el documento PCT/EP2012/072589 mencionado con anterioridad, este problema ha sido resuelto parcialmente usando un grupo amida en lugar de un grupo éster. Estos compuestos son obtenidos haciendo reaccionar los ácidos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílicos con isocyanatos adecuados. En el caso de las amidas así formadas, la aminólisis no es posible en sí misma. Si se produjera alguna transaminación, la amina formada sería capaz de actuar como un endurecedor reactivo para atacar otros grupos carbonatos cíclicos. Por lo tanto, la reticulación y endurecimiento de los productos son es mucho más elevada (véase el esquema de fórmula):
35



5 Sin embargo, debido al limitado número de poliisocyanatos comercialmente disponibles, la síntesis de los aglutinantes es bastante limitada. Sería muy deseable una mayor flexibilidad en la síntesis de los aglutinantes. Por lo tanto, el problema técnico subyacente a la presente invención ha sido proporcionar alternativas de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas con -grupos NCO en la molécula, que pueden ser usadas para la preparación de prepolímeros sustituidos con 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida.

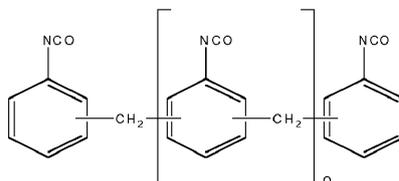
La presente invención proporciona así una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de fórmula (I),

10



15 en la que R es seleccionado de grupos alquileo C₂₋₂₂ de cadena lineal, ramificada o cíclica, incluyendo 1,6-hexametileno, grupos arileno C₆₋₂₀ y alquileo C₆₋₂₀, isoforona, 2,4 y 2,6-tolileno, trímero de HDI y 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano monomérico y polimérico, n es un número entero de 2 a 4 y x es un número entero de 1 a n-1. De acuerdo con una realización preferente, n puede ser un número entero de 2 a 3. Desde un punto de vista formal, R sería un poliisocianato n-valente tras la abstracción de los grupos -NCO. En este contexto, el término "abstracción" no se refiere a una operación química, sino simplemente al retiro formal de los grupos -NCO de una fórmula química de un poliisocianato. En el caso de que n sea igual a 2 o 3, x es igual a 1 o 2.

20 A los efectos de la presente divulgación, los poliisocyanatos de acuerdo con la invención también incluyen dímeros (uretonas) y trímeros (isocianuratos). En la presente memoria se atribuye especial importancia al trímero de HDI. Además, también han de ser incluidos oligómeros, tal como, por ej., "MDI polimérico" en el que o = 0 a 2:



25

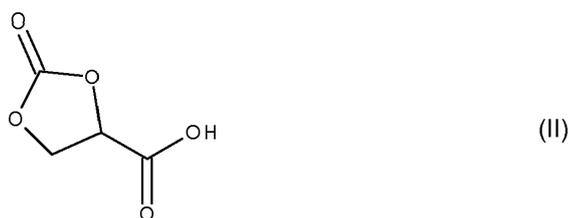
Por el otro lado, también el MDI polimérico en el que o = 0 a 10 está contemplado en la presente invención.

30 Además, los prepolímeros de poliisocyanatos con polialcoholes también pueden ser usados si está presente un exceso estequiométrico de grupos NCO. Los polioles adecuados incluyen polioles de polioxialquileo (también denominados "polioles de poliéter"), que pueden contener, *inter alia*, unidades de óxido de etileno, unidades de óxido de propileno y unidades de óxido de butileno, dioles y polioles alifáticos, y también poliésteres y polioles de policarbonato, aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado, aceite de soja (hidroxilado y epoxidado), y también mezclas de los polioles mencionados con anterioridad.

Una pequeña selección de poliisocianatos comercialmente disponibles incluiría 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,6-diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametileno, 1,12-diisocianato de dodecametileno, diisocianato de lisina y diisocianato de éster de lisina, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona - IPDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-diisocianato de ciclohexilmetano (H₁₂MDI), 1,3-diisocianato de ciclohexano y 1,4-diisocianato de ciclohexano (CHDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexil-2,2-propano, diisocianato de m- y p-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), diisocianato de 2,4 y 2,6-tolileno (TDI), diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetano (MDI), 1,2-diisocianato de naftaleno y 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de m- y p-xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), trímero de HDI, MDI polimérico y sus mezclas.

Desde otra perspectiva, R puede ser definido como seleccionado de grupos alquileo C₂₋₂₂ de cadena lineal, ramificada o cíclica, grupos arileno C₆₋₂₀ y grupos alquileo C₆₋₂₀ y sus combinaciones.

La presente invención además proporciona un proceso para la preparación de una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de acuerdo con la invención, caracterizado porque ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II)



se hace reaccionar con un poliisocianato de la fórmula R(NCO)_n, en el que R y n tienen los significados dados en la fórmula (I).

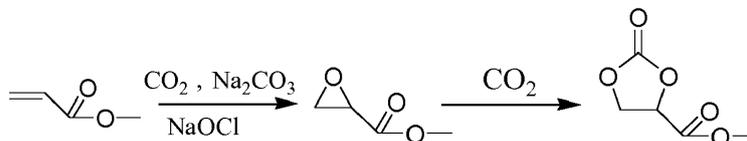
20 Teniendo en cuenta la fórmula R(NCO)_n del poliisocianato, es evidente que en esa reacción puede ser usado un máximo de (n-1) grupos -NCO para obtener una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de fórmula (I).

De acuerdo con una realización preferente del proceso de la invención, esta reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador seleccionado de aminas terciarias, compuestos organometálicos y sus mezclas.

25 Los catalizadores preferentes son seleccionados de dimetilciclohexilamina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), dilaurato de dibutilestaño (DBTL), un carboxilato de bismuto tal como octanoato de bismuto o neodecanoato de bismuto, un alcoxilato o carboxilato de titanio o circonio y sus mezclas.

El tópico de la invención es ahora ilustrado con más detalle por referencia a los ejemplos a continuación en la presente memoria. Los cambios químicos son presentados en ppm.

30 **Ejemplo 1: preparación de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)**

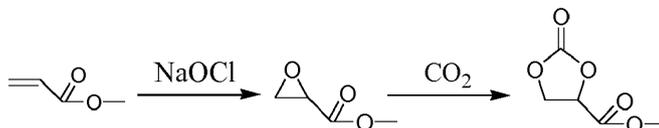


35 80 g de carbonato de sodio son disueltos en 200 ml de agua destilada en un matraz de tres cuellos de 1000 ml. La solución es enfriada a 10 °C. Son añadidos 58,5 g de acrilato de metilo y, después de aprox. 10 minutos, igualmente a 10 °C, son agitados 400 ml de una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 7%. Inmediatamente después, el sistema es lavado con chorro intensivamente con CO₂. Se dejó que la temperatura aumente hasta la temperatura ambiente. El matraz es lavado con chorro intensivamente con CO₂ durante 1 hora más a aprox. 25 a 30 °C, durante lo cual la temperatura es mantenida en el intervalo establecido mediante enfriamiento ocasional con un baño de hielo. El sólido blanco resultante es filtrado a través de un filtro de succión. El filtrado es extraído con 4 x 90 ml de diclorometano. 40 La fase orgánica combinada es secada con sulfato de sodio y filtrada. El filtrado es eliminado en un evaporador giratorio. Es obtenido epoxipropionato de metilo con un rendimiento de 50 a 60% y una pureza de 97%.

45 Son mezclados 20 g de epoxipropionato de metilo con 20 g de terc-butil metil éter y 1 g de bromuro de tetrabutilamonio. La mezcla homogénea es transferida a un reactor presurizado de 100 ml y carboxilada durante 4 días a 40 °C y a una presión de CO₂ de 2 MPa. Tras la carboxilación, es obtenido un sistema de dos fases; la fase superior consiste en terc-butil metil éter y la inferior en 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (pureza 94% (GC), rendimiento 94%).

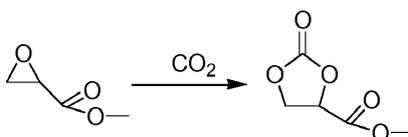
El producto es caracterizado de la siguiente manera: ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): 3,82 (3H, s, CH_3), 4,50 (1H, dd, $J = 5,5, 9,0$, CH_2), 4,66 (1H, dd, $J = 9,0, 9,0$, CH_2), 5,09 (1H, dd, $J = 9,0, 5,5$, CH); ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3): 53,81 (CH_3), 67,00 (CH_2), 72,34 (CH), 153,97 (-O-CO-O-), 167,42 (-CO-O-); IR (neto): 1812 cm^{-1} , (-O-CO-O-), 1742 cm^{-1} (-CO-O-).

5 **Ejemplo 2: preparación de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)**



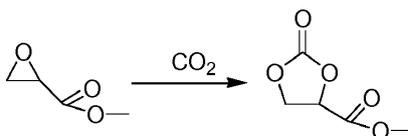
10 940 ml de una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 7% son introducidos como carga inicial en un matraz de tres cuellos de 2000 ml. La solución es enfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$ con la ayuda de un baño de agua helada/salada. Después, son añadidos 58,5 g de acrilato de metilo y la mezcla es mantenida a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Después, la mezcla a baja temperatura es retirada y agitada en forma adicional durante aprox. 30 minutos 1,5 h para que la mezcla sea calentada por sí misma ($65\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$). Es formada una solución incolora y turbia. Después, la solución es enfriada a temperatura ambiente y extraída con 4 x 150 ml de diclorometano. La fase orgánica combinada es secada con sulfato de magnesio y filtrada. El filtrado es eliminado en un evaporador giratorio. Es obtenido epoxipropionato de metilo con un rendimiento de 70 a 80% y una pureza de 97%. La reacción adicional para dar 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano es llevada a cabo como es descrito en el Ejemplo 1.

15 **Ejemplo 3: preparación de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)**



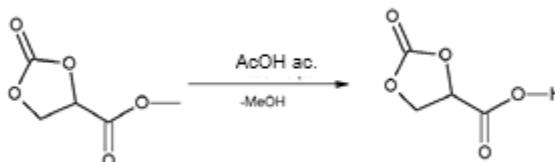
20 Son mezclados 20 g de epoxipropionato de metilo con 20 g de acetonitrilo, 1,5 g de cloruro de benziltrimetilamonio y 1,5 g de ZnBr_2 . La mezcla homogénea es transferida a un reactor presurizado de 100 ml y carboxilada durante 6 días a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de CO_2 de 3 MPa. Después de la carboxilación, la mezcla es diluida con 100 g de acetonitrilo. La mezcla es purificada con óxido de aluminio y carbón activado. Después, el acetonitrilo es destilado. Esto da 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (pureza 72% (GC), rendimiento 65%).

25 **Ejemplo 4: preparación de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)**



30 Son mezclados 20 g de epoxipropionato de metilo con 20 g de terc-butil metil éter, 1,5 g de bromuro de tetrabutilamonio y 1,5 g de yoduro de potasio. La mezcla homogénea es transferida a un reactor presurizado de 100 ml y es carboxilada durante 6 días a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de CO_2 de 3 MPa. Tras la carboxilación es obtenido un sistema de dos fases; la fase superior consiste en terc-butil metil éter y la inferior en 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (pureza de 83% (GC), rendimiento de 79%).

35 **Ejemplo 5: hidrólisis ácida de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)**



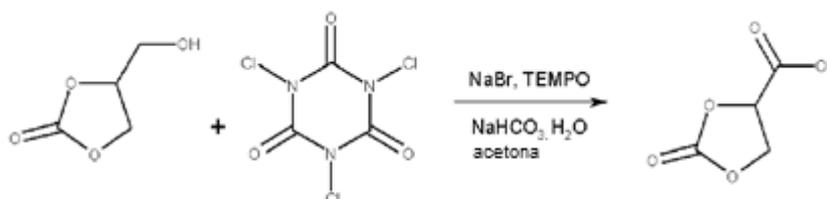
Son calentados a reflujo 73 g (0,5 mol) de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano durante 3 horas con 11 g (0,55 mol) de agua y 48 g (0,8 mol) de ácido acético. Después, la mezcla es añadida a ciclohexano, el aceite separado es liberado

cuidadosamente de todos los componentes volátiles y el residuo es molido con cloruro de metileno hasta que es formado un precipitado cristalino incoloro. El precipitado es lavado con dietil éter y secado al vacío. Esto da como resultado ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico.

5 p.f.: 119-121 °C. ¹H RMN (CDCl₃/DMSO-d₆ (1/0,1 [mol/mol])): 9,486 (ancho, s; 1H); 5,012 (dd; 1H); 4,637 (t; 1H); 4,506 (dd; 1H), ¹³C RMN (CDCl₃/DMSO-d₆ (1/0,1 [mol/mol])): 168,425 (ácido CO); 153,348 (ciclocarbonato CO); 72,247 (CH-COOH); 66,988 (CH₂CH-COOH), IR (ν [cm⁻¹]): 2977 bs (ácido OH), 2751 bw, 2658 bw, 2621 bw, 2538 bw, 2407 bw, 1785 bm (ciclocarbonato CO), 1793 bs (ácido CO), 1546 w, 1481 w, 1431 w, 1399 s, 1345 w, 1325w, 128 m, 1196 s, 1087 s, 1074 s, 1039 m, 928 w, 832 s, 769 s, 724 m, 699 s, 650 m, 633 s, 525 s.

Ejemplo 6: oxidación de carbonato de glicerol mediada por N-óxido (referencia)

10

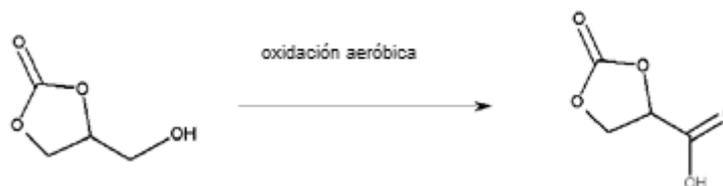


15

(Procedimiento análogo a JOC 2003; 68; pages 4999 ff.) 118,1 g (1 mol) de carbonato de glicerol, 168 g (2 mol) de hidrogenocarbonato de sodio, 232 g (1 mol) de ácido tricloroisocianúrico, 18 g (1 mol) de agua, 1,5 g (0,01 mol) de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) y 5 g (0,05 mol) de NaBr son introducidos como carga inicial en 1,5 L de acetona a 0 °C con agitación. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y es agitada durante 12 horas adicionales, después de lo que es filtrada. El filtrado es concentrado por evaporación. El aceite resultante es calentado a reflujo con cloroformo. Esto da como resultado ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico en un rendimiento de 97%.

Ejemplo 7: oxidación aeróbica de carbonato de glicerol (referencia)

20

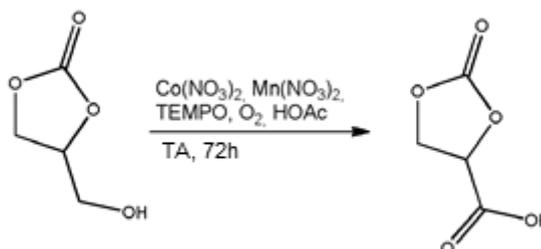


25

Son disueltos 118 g (1 mol) de carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano), 16,3 g (0,1 mol) de N-hidroxiftalimida, 7,8 g (0,045 mol) de ácido m-clorobenzoico y 1,3 g (0,05 mol) de acetilacetato de cobalto(II) en 300 ml de ácido acético glacial y 1 L de acetato de etilo. La solución es saturada con oxígeno y calentada a reflujo durante 6 horas bajo una atmósfera de oxígeno. Son destilados todos los componentes volátiles y el residuo es molido con dietil éter. Los constituyentes insolubles son eliminados por lavado con diclorometano y tolueno. Esto da como resultado ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico. El rendimiento es de aproximadamente 15%.

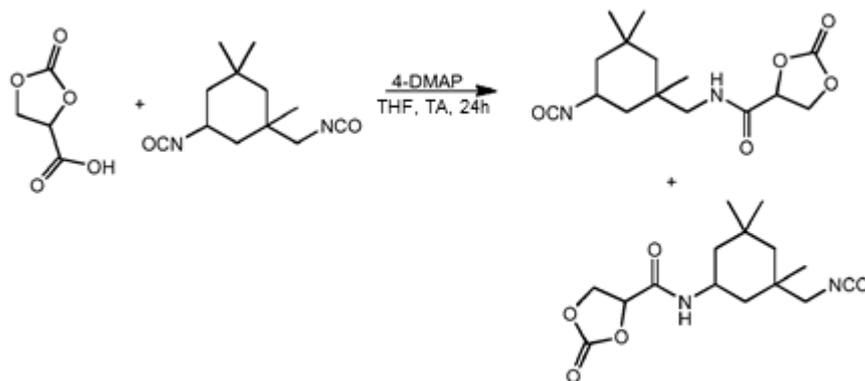
Ejemplo 8: oxidación aeróbica de carbonato de glicerol (referencia)

30



11,81 g (0,1 mol) de carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano), 0,50 g (0,002 mol) de tetrahidratado de nitrato de manganeso(II) ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$), 0,58 g (0,002 mol) de hexahidrato de nitrato de cobalto(II) ($Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) y 1,88 g (0,012 mol) de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) son disueltos en 100 ml de ácido acético. La solución rojiza es agitada durante 72 horas a temperatura ambiente bajo una atmósfera de oxígeno, es evaporada a sequedad y el producto bruto es purificado por recristalización. Esto da ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico en forma de agujas cristalinas de color blanco a amarillento. El rendimiento es de aproximadamente 75%, y los datos analíticos son acordes a los datos conocidos (Ejemplo 5).

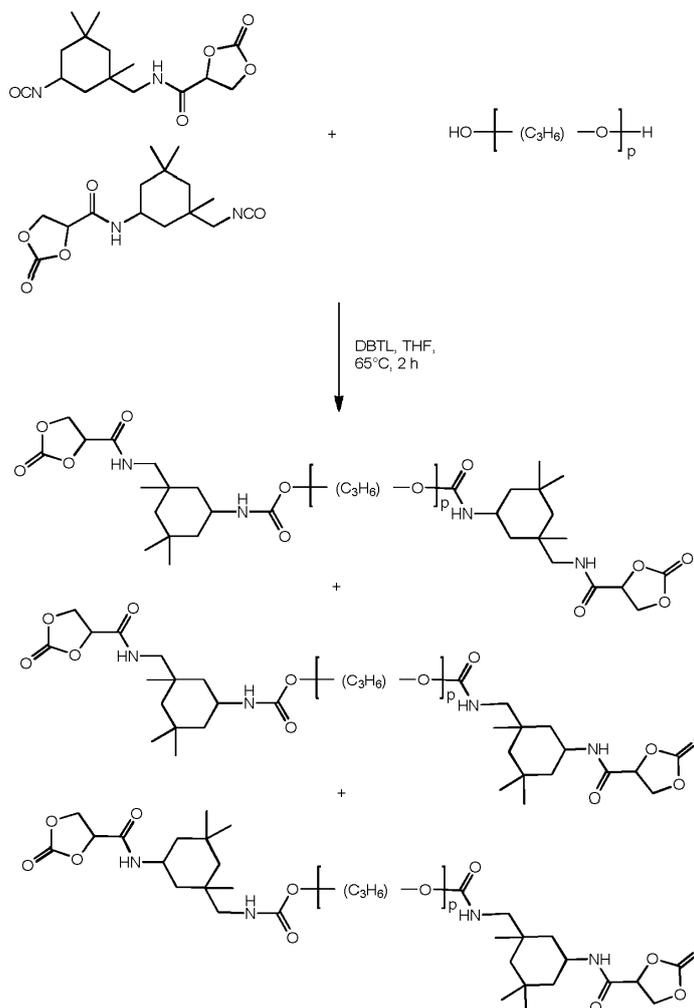
Ejemplo 9: reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con IPDI



Es preparado un bloque de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida a base de diisocianato de isoforona (IPDI). Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, son disueltos 3,33 g de diisocianato de isoforona (IPDI) (0,015 mol) y 0,018 g (1 % en mol) de 4-DMAP en 10 ml de THF seco. Son disueltos 2,0 g de ácido 2-oxo-[1,3]dioxolano-4-carboxílico (0,015 mol) en 40 ml de THF seco y son añadidos lentamente a la mezcla mediante un embudo de caída. La reacción es agitada a temperatura ambiente durante 24 h, tras lo que el disolvente es evaporado y el producto es obtenido como gel amarillo en un rendimiento casi cuantitativo. El gel es recristalizado a partir de ciclohexano para obtener un polvo blanco como una mezcla de dos isómeros.

p.f. = 93 °C (dec.); contenido de NCO: 11,66% (teoría: 13,48%); 1H RMN (DMSO- d_6): 8,35 (s, 1H, NH), 5,12 (dm, 1H, ciclocarbonato), 4,65 (m, 1H, ciclocarbonato), 4,39 (m, 1H, ciclocarbonato), 3,31 (m, 2H, CH₂), 2,89 (m, 1H, CH), 1,61-0,70 (m, 15H, alqu coastil-CH₂ y -CH₃); ^{13}C RMN (DMSO- d_6): 167,4 (CON), 165,9 (CON'), 154,4 (OC(O)O), 122,3 (NCO), 73,3 (CH-ciclocarbonato), 67,4 (CH₂-ciclocarbonato), 52,2 (alqu coastil-CH₂), 46,6 (alqu coastil-CH₂), 44,8 (CH₂-N), 42,2 (alqu coastil-CH₂), 36,1 (CH-N), 34,8 (CH₃), 31,3 (CH₃), 27,3 (CH₃), 25,1 (C_{cuarzo}-Me₂), 22,9 (C_{cuarzo}-CH₂-N) ppm; IR (v [cm⁻¹]): 3316 (m, NH), 2954 (m), 2925 (m), 2874 (m), 2253 (s, NCO), 1812 (s, CO-ciclocarbonato), 1790 (s, CO-ciclocarbonato), 1671 (s, CO-amida), 1546 (s, C-N), 1462 (w), 1366 (m), 1304 (w), 1241 (w), 1156 (s), 1062 (s), 895 (w), 857 (w), 767 (m), 729 (w), 577 (m), 470 (w), 432 (w).

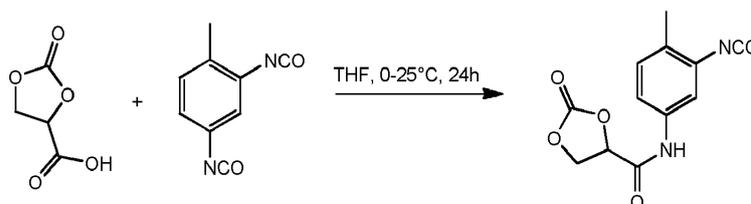
Ejemplo de referencia 10: reacción de bloque de construcción con polipropilenglicol



5 En presencia de DBTL (1 mol%), la mezcla resultante del Ejemplo 9 puede hacerse reaccionar con Lupranol® 1000 para dar un prepolímero difuncional. De este modo, son disueltos 7,76 g (0,025 mol) del producto del Ejemplo 9 en THF seco y son añadidos 24,61 g de Lupranol® 1000 (polipropilenglicol de BASF SE; 0,012 mol) y 0,10 g de DBTL (0,16 mmol) y la mezcla de reacción es calentada a 65°C durante 2 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como un aceite amarillento a naranja, ligeramente turbio como una mezcla de isómeros.

10 El espectro IR es casi idéntico al espectro IR de un prepolímero preparado a partir de Lupranol® 1000, IPDI, y ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico mediante síntesis directa de prepolímero. Ambos productos forman productos pegajosos y gelatinosos cuando son curados con aminas (IPDA, TMD, tris(aminoetil)amina y similares).

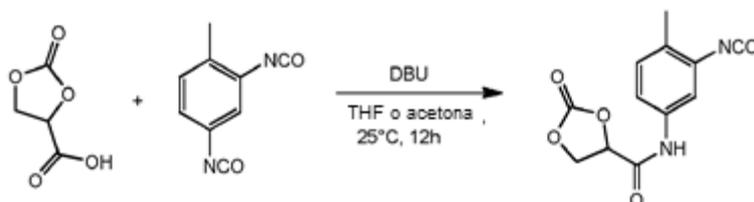
Ejemplo 11: reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con TDI



15 Es preparado un bloque de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida sobre la base de tolueno-2,4-diisocianato (TDI). Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, son disueltos 6,97 g de tolueno-2,4-diisocianato (0,04 mol) y 5,28 g de ácido 2-oxo-[1,3]-dióxolano-4-carboxílico (0,04 mol) en 50 ml de THF seco y son agitados a 0°C durante 24 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como sólido ceroso amarillento en un rendimiento casi cuantitativo.

p.f. = 109-111°C. (dec.); contenido de NCO: 15,70% (teoría: 16,02%); ^1H RMN (DMSO- d_6): 10,49 (s, 1H, NH), 7,52-7,11 (m, 3H, Ar), 5,27 (m, 1H, ciclocarbonato), 4,71 (m, 1H, ciclocarbonato), 4,55 (m, 1H, ciclocarbonato), 2,24 (m, 3H, CH_3). ^{13}C RMN (THF- d_8): 166,9 (NHC(O)O), 154,4 (OC(O)O), 138,2, 133,6, 131,5, 129,6 (Ar), 126,1 (NCO), 118,5, 117,5 (Ar), 74,6 (CH-ciclocarbonato), 68,0 (CH_2 -ciclocarbonato), 17,8 (CH_3).

5 **Ejemplo 12: reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con TDI**



10 Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, son disueltos 13,94 g de tolueno-2,4-diisocianato (TDI) (0,08 mol) y 10,56 g de ácido 2-oxo-[1,3]-dióxolano-4-carboxílico (0,08 mol) en 70 ml de THF seco o acetona. Son añadidos 0,12 g (1 mol%) de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-eno (DBU) y la mezcla de reacción es agitada a temperatura ambiente durante 12 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como sólido blanco en rendimiento cuantitativo.

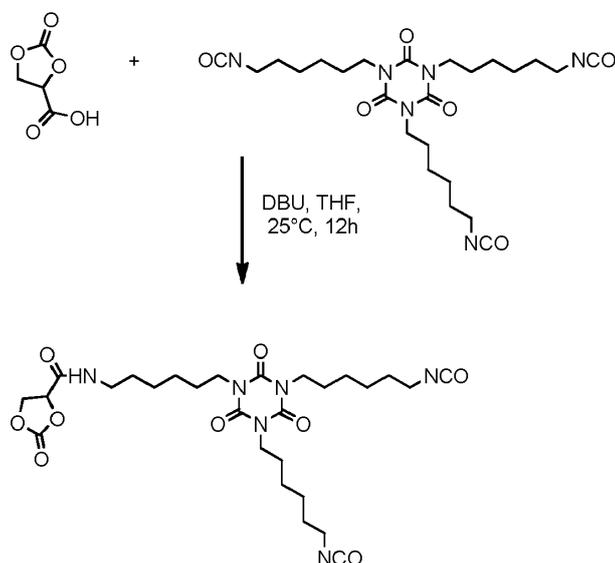
Los datos analíticos están en buen acuerdo con los datos dados anteriormente. La reacción también puede ser realizada en acetonitrilo seco con 4-DMAP como catalizador.

15 **Ejemplo 13: reacción de bloque de construcción con hexano-1,6-diol**

20 En presencia de DBTL (0,02% en peso), el producto resultante del Ejemplo 11 o 12 puede hacerse reaccionar con hexano-1,6-diol para dar un prepolímero difuncional. De este modo, son disueltos 5,0 g (0,019 mol) de dicho producto en THF seco y son añadidos 1,13 g de hexano-1,6-diol (9,53 mmol) y 1,2 mg de DBTL (0,002 mmol). La mezcla de reacción es calentada a 60°C durante 4 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como polvo amarillento a parduzco.

^1H RMN (DMSO- d_6): 10,42 (s, 2H, NH-amida), 8,83 (s, 2H, NH-uretano), 7,78-7,11 (m, 3H, Ar), 5,29 (m, 1H, ciclocarbonato-CH), 4,71 (m, 1H, ciclocarbonato- CH_2), 4,56 (m, 1H, ciclocarbonato- CH_2'), 4,07 (4H, m, CH_2 -O), 2,17 (m, 3H, CH_3), 1,63 (m, 4H, CH_2 -hexilo), 1,40 (4H, m, CH_2 -hexilo).

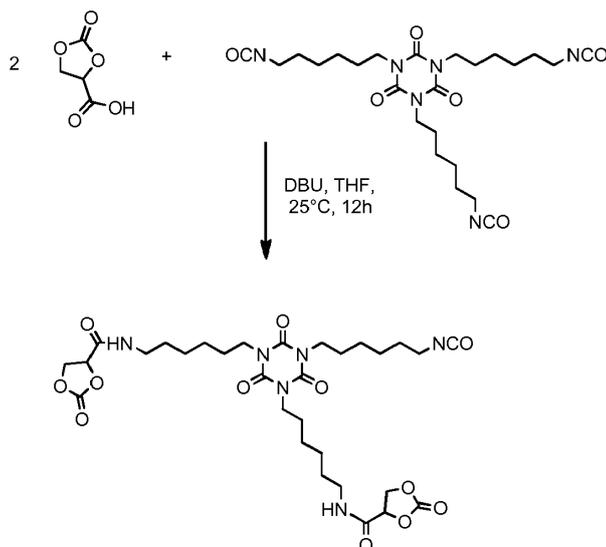
25 El aglutinante bifuncional resultante puede ser curado con diferentes aminas tal como Lupasol FG® (BASF SE), Polieteramina T 403 o IPDA para dar productos curados. El tiempo de curado y las propiedades de la película dependen de la estructura de la amina y pueden estar ajustadas entre varios segundos (Lupasol FG) y varias horas (T 403). Las propiedades de la película oscilan de duras y quebradizas (Lupasol FG) a blandas y elásticas (T 403).

Ejemplo 14: reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con Desmodur N3600

5 Es preparado un bloque de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida sobre la base de Desmodur N 3600 (HDI-Trimer, Bayer AG, 23% NCO) que contiene una funcionalidad de carbonato cíclico.

Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, 15,0 g de Desmodur N 3600 (0,082 mol de NCO), 3,61 g de ácido 2-oxo-[1,3]-dióxolano-4-carboxílico (0,027 mol) y 0,04 g de DBU son disueltos en 50 ml de THF seco y son agitados a 25°C durante 12 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como aceite incoloro en rendimiento cuantitativo.

10 Contenido de NCO: 11,3% (teoría: 14,2%); ¹H RMN (THF-d₈): 7,79 (s, 1H, NH), 5,02 (m, 1H, ciclocarbonato), 4,65 (m, 1H, ciclocarbonato), 4,49 (m, 1H, ciclocarbonato), 3,87 (m, 6H, 3x CH₂-N), 3,34 (t, 4H, 2x CH₂-NCO), 3,26 (m, 2H, CH₂-N-amida), 1,67- 1,37 (m, 24H, 12 x CH₂) ppm.

Ejemplo 15: reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con Desmodur N3600

15 Es preparado análogamente un bloque de construcción de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida sobre la base de Desmodur N 3600 (HDI-Trimer, Bayer AG) que contiene dos funcionalidades de carbonato cíclico.

20 Bajo una atmósfera de nitrógeno seco, 15,0 g N 3600 (0,082 mol de NCO), 7,23 g de ácido 2-oxo-[1,3]-dióxolano-4-carboxílico (0,055 mol) y 0,08 g de DBU son disueltos en 60 ml de THF seco y son agitados a 25°C durante 12 h. Tras la evaporación del disolvente, el producto es obtenido como aceite viscoso incoloro en rendimiento cuantitativo.

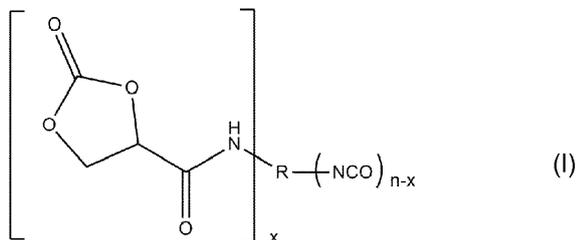
ES 2 792 914 T3

Contenido de NCO: 4,3% (teoría: 6,2%); ¹H RMN (THF-d₈): 7,81 (s, 2H, NH), 5,05 (m, 2H, ciclocarbonato), 4,67 (m, 2H, ciclocarbonato), 4,50 (m, 2H, ciclocarbonato), 3,85 (m, 6H, 3x CH₂-N), 3,34 (t, 2H, CH₂-NCO), 3,26 (m, 4H, CH₂-N-amida), 1,67- 1,37 (m, 24H, 12 x CH₂) ppm.

5 En ambos casos, el grupo de isocianatos libres puede ser usado para la preparación de aglutinantes oligofuncionales vía una reacción con un di- o poli-ol.

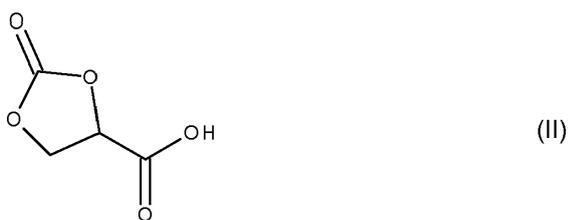
REIVINDICACIONES

1. 2-Oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de la fórmula (I),



5 en la que R es seleccionado de los grupos alquileo C_{2-22} de cadena lineal, ramificada o cíclica, incluyendo 1,6-hexametileno, grupos arileno C_{6-20} y alquileo C_{6-20} , isoforona, 2,4 y 2,6-tolileno, trímero de HDI y 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano monomérico y polimérico, n es un número entero de 2 a 4 y x es un número entero de 1 a n-1.

- 10 2. 2-Oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que n es un número entero de 2 a 3.
3. Un proceso para la preparación de una 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida, como es definido en las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de la fórmula (II)



15 se hace reaccionar con un poliisocianato de la fórmula $R(NCO)_n$, en el que R y n tienen los significados dados en la reivindicación 1.

- 20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador seleccionado de aminas terciarias, compuestos organometálicos y sus mezclas.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el catalizador es seleccionado de dimetilciclohexilamina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP), diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBU), dilaurato de dibutylestaño (DBTL), un carboxilato de bismuto tal como octanoato o neodecanoato de bismuto, un alcoxilato o carboxilato de titanio o circonio, y sus mezclas.