

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 440**

51 Int. Cl.:

C07D 317/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2014** **PCT/EP2014/059973**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014** **WO14206636**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2014** **E 14725112 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017** **EP 3013811**

54 Título: **Haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo, su preparación y uso**

30 Prioridad:

26.06.2013 EP 13173801

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

22.11.2017

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)**

**Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

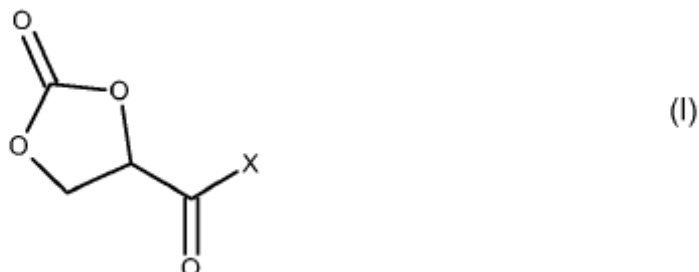
ES 2 643 440 T3

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).

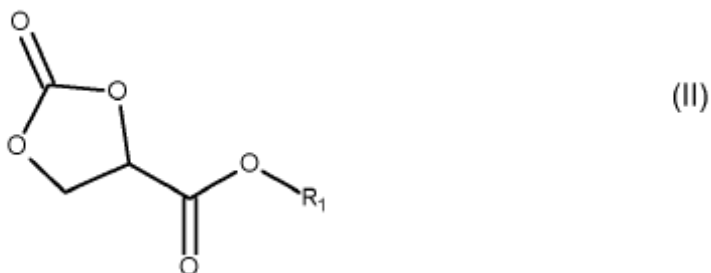
DESCRIPCIÓN

Haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo, su preparación y uso

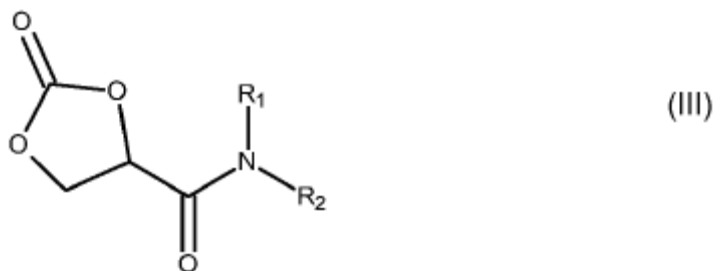
La presente invención se refiere a haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de fórmula (I),



- 5 en la que X se selecciona entre F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos, a procedimientos para la preparación de dichos haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo, al uso de dichos haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo para la preparación de ésteres 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II),

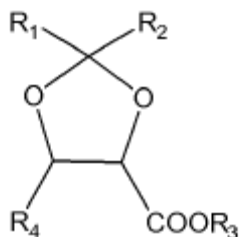


- 10 en la que R1 se selecciona entre grupos alquilo C1-12 de cadena lineal, ramificada o cíclicos, grupos arilo C6-10, grupos aralquilo C6-12 y grupos alcarilo C6-12, al uso de dichos haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo para la preparación de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas de fórmula (III),



- 15 en la que R1 y R2, en cada caso independientemente uno de otro, se seleccionan entre H, grupos alquilo C1-12 de cadena lineal, ramificada o cíclicos, grupos arilo C6-10, grupos aralquilo C6-12 y grupos alcarilo C6-12 o, junto con el átomo de N al que están unidos, forman un anillo de 5 a 8 miembros, y también al uso de dichos haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como agentes para el bloqueo de aminas.

Los compuestos estructuralmente similares ya se conocen en la técnica anterior. Por ejemplo, el documento WO 2004/003001 A1 describe compuestos de la fórmula general (IV)

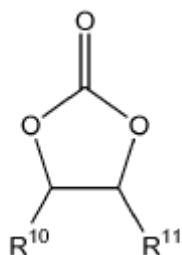


(IV)

5

donde R_1 y R_2 pueden ser radicales independientes entre sí, $R_1+R_2 = O$ o CR_1+R_2 puede ser un grupo cicloalquilo de 3-6 miembros. R_4 puede ser hidrógeno, alquilo C_{1-8} de cadena lineal o ramificado, cicloalquilo C_{5-12} o arilo C_{6-15} . R_3 puede ser alquilo C_{1-8} de cadena lineal o ramificada o arilo C_{6-15} . En general, el documento WO 2004/003001 A1 describe la separación racemato enzimática de los enantiómeros del tipo (VI) pero sin indicar una síntesis para estos compuestos.

El documento EP 1941946 A1 describe el uso de un catalizador de carbonitruro, entre otros, para la preparación de ciertos carbonatos orgánicos disustituídos. Estos pueden ser también compuestos de la fórmula general (V),

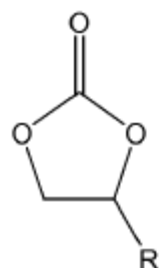


(V)

10

donde R^{10} y R^{11} , independientemente uno de otro, son sustituyentes opcionales seleccionados. Posibles significados de los sustituyentes son grupos alquilo, arilo, heteroarilo y éster CO_2A , donde A puede ser a su vez alquilo o arilo, por ejemplo, alquilo C_{1-6} de cadena lineal o ramificada, preferiblemente alquilo C_{1-3} y particularmente preferiblemente metilo o etilo. Sin embargo, no se indican síntesis para los sistemas 2-oxo-1,3-dioxolano.

El documento JP 2006-003433 A describe una composición de sellado para elementos de presentación de cristal líquido que comprende un compuesto de la fórmula general (VI),



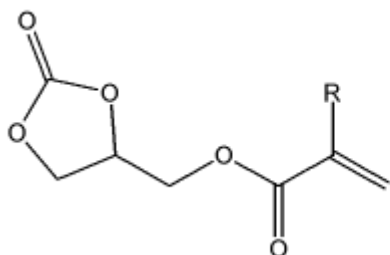
(VI)

15

donde R es H, un grupo hidroxilo, un grupo ciano, un grupo ácido carboxílico, un anillo aromático opcionalmente sustituido, un grupo alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, un grupo acilo o un grupo éster. También se menciona el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico ($R = COOH$).

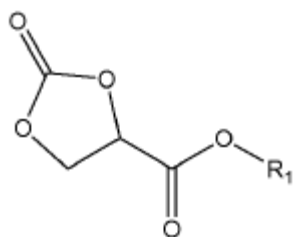
20

El documento EP 0001088 A1 describe entre otras cosas 2-oxo-1,3-dioxolanos de la fórmula general (VII), donde R puede ser H o CH_3 .



(VII)

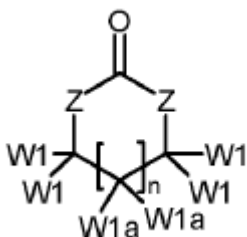
El documento EP 2397474 A1 describe ésteres 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílicos de fórmula (VIII)



(VIII)

- 5 en la que R₁ puede ser preferiblemente Me o Et o un radical n-valente que puede estar sustituido con un máximo de n-1 otros grupos 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxilo, un procedimiento para su preparación por medio de carboxilación de los epóxidos correspondientes, un procedimiento para su transesterificación, y también su uso para la preparación de hidroxiuretanos y como grupos terminales para el bloqueo de aminas.

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



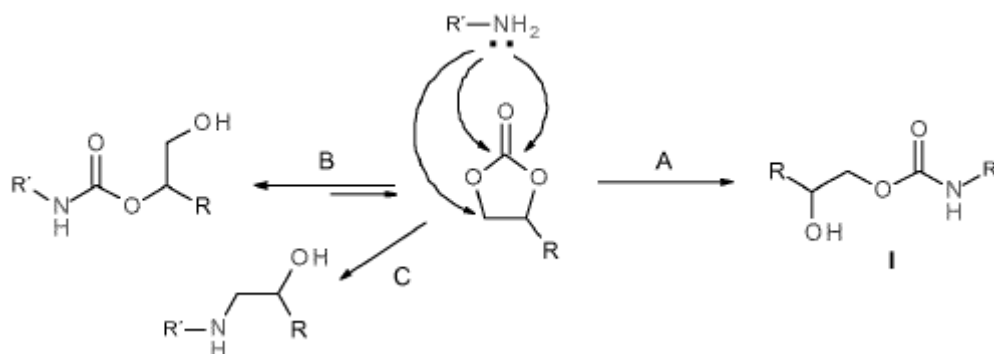
(IX)

- 10 en la que Z puede ser O y n puede ser 0, y al menos uno de los radicales W1 o W1a comprende un glicósido protegido, y cada uno de los radicales W1 y W1a, independientemente uno de otro, puede ser entre otras cosas también un grupo amida.

- 15 Los poliuretanos a base de poliisocianatos pertenecen a la técnica anterior. Estos se usan, por ejemplo, como adhesivos, sellantes, composiciones de colada, como protección contra la corrosión y para recubrimientos. La alta resistencia a ácidos, álcalis y productos químicos de las composiciones curadas obtenidas de esta manera son ventajosas. Sin embargo, los compuestos (poli) isocianatos monoméricos de bajo peso molecular son toxicológicamente inaceptables, especialmente si son fácilmente volátiles o migran.

- 20 Los sistemas de poliuretano pueden obtenerse también a partir de compuestos de carbonato cíclicos, que son toxicológicamente aceptables. De este modo, por ejemplo, el carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano) se usa regularmente en cosmética, es decir, esto no es tóxico.

Los compuestos de carbonato cíclico reaccionan con aminas con abertura del anillo, entre otras cosas, para dar hidroxiuretanos (véase esquema de fórmulas más adelante):



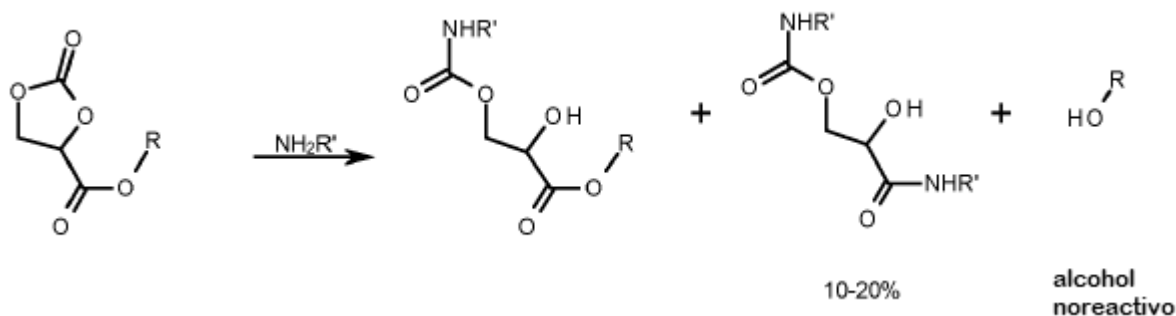
Las desventajas de los sistemas basados en carbonato de glicerol son la baja regioselectividad, que conduce a las vías de reacción A, B y C, la relativamente baja reactividad de los sistemas a temperatura ambiente y el hecho de que los catalizadores que aumentan la velocidad de la abertura del anillo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

En el documento EP 2397474 A1 mencionado anteriormente, estos problemas han sido parcialmente resueltos usando un grupo éster en lugar de un grupo éter en R. Este grupo que retira electrones condujo a un aumento considerable en la velocidad de la reacción y a una preferencia por la vía de reacción A. En el caso de los hidroxiuretanos secundarios [I] formados, no se observó 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 esta tiene lugar mediante una transesterificación, durante la cual el anillo de ciclocarbonato también puede ser atacado.

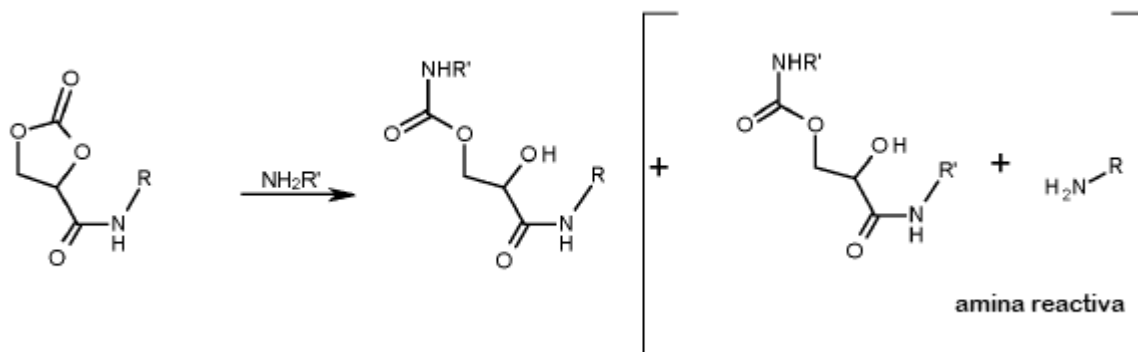
El documento US 2010/0317838 A1 mencionado anteriormente da la impresión de que esta reacción de abertura del anillo es independiente de la naturaleza de R (véase la reivindicación 17 del documento US 2010/0317838 A1 que está dirigida a la abertura del anillo de los compuestos de la reivindicación 1 que puede contener grupos éster o grupos amida del mismo modo). Sin embargo, esta impresión es bastante engañosa.

En primer lugar, se han llevado a cabo estudios (véase H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 3678-3685 (2001)) según la cual 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: $R = Me < R = H < R = Ph < R = CH_2OPh \ll R = CF_3$.

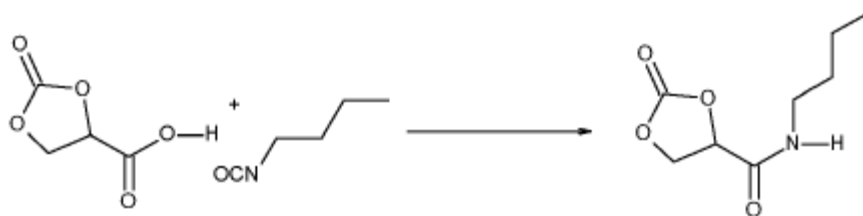
En segundo lugar, en el caso de los productos del documento EP 2397474 A1 mencionado anteriormente, donde la cadena principal polimérica está unida mediante enlaces éster, esto es, R en el esquema de fórmula a continuación significa la cadena principal polimérica, la reacción de abertura del anillo (endurecimiento) se acompaña por una cierta cantidad de aminólisis del enlace éster que conduce al desprendimiento de la cadena principal en forma de un alcohol no reactivo.



En el caso de las amidas como las descritas en PCT/EP2012/072589 de 14.11.212 con prioridad de 22.12.2011, la aminólisis es per se no posible. Si se produjera cualquier transaminación, la amina formada sería capaz de actuar como un endurecedor reactivo para atacar otros grupos carbonato cíclicos. La reticulación y el endurecimiento de los productos son, de este modo, mucho más elevados. Esto se deduce del siguiente esquema de fórmula.



Esta es una clara ventaja de las -4-carboxamidas sobre los ésteres -4-carboxílicos. Sin embargo, los derivados de 4-carboxamida en el documento PCT/EP 2012/072589 mencionado anteriormente se sintetizaron, por ejemplo, usando isocianatos tóxicos (véase el ejemplo 9 del mismo):



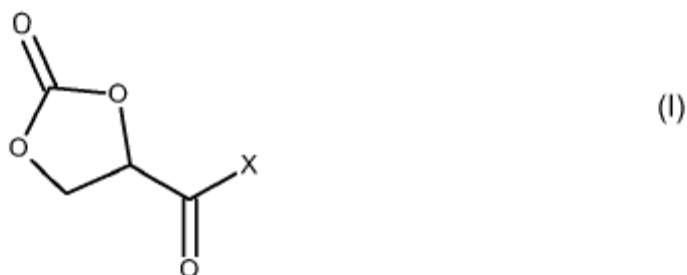
5

10

El objetivo de la presente invención era esencialmente evitar al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior descrita anteriormente. En términos generales, el objetivo era proporcionar un sistema 2-oxo-1,3-dioxolano alternativo con un grupo de extracción de electrones. En particular, el objetivo era proporcionar un sistema de 2-oxo-1,3-dioxolano que sea toxicológicamente aceptable, fácilmente accesible y posea una mayor reactividad hacia alcoholes y aminas, de modo que los ésteres -4-carboxamidas y -4-carboxílicos mencionados anteriormente se pueden sintetizar fácilmente.

Este objetivo se ha conseguido con las características de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas.

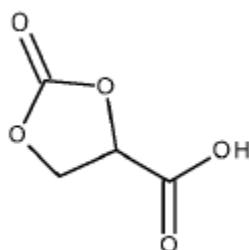
La presente invención proporciona un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de fórmula (I),



15

en la que X se selecciona entre F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos. En una realización preferida de la presente invención X es Cl. (los haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo también se pueden denominar haluros de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carbonilo).

La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se ha definido anteriormente, en el que el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (X)



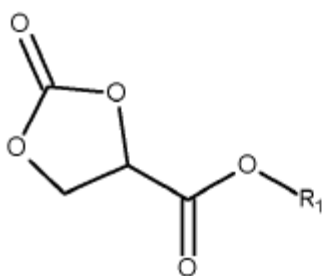
(X)

se hace reaccionar con un agente de halogenación. En una realización preferida, el agente de halogenación es SOCl_2 .

Preferiblemente, dicha reacción de halogenación se lleva a cabo sin un solvente a una temperatura elevada. En particular, la halogenación se lleva a cabo preferiblemente a 60 °C en presencia de dimetilformamida como catalizador.

- 5 El intermedio clave en la reacción de halogenación anterior es el ácido 2- oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico, cuya síntesis se describe en el documento PCT/EP2012/072589 mencionado anteriormente. De acuerdo con una realización, el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico se puede preparar hidrolizando un éster del ácido 2- oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II- $\text{R}_1 = \text{Me}$) en un medio ácido, preferiblemente en ácido acético acuoso. Además, de acuerdo con otra
10 realización, el ácido 2- oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico se puede preparar oxidando carbonato de glicerol (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano) por medio de mediada por oxidación mediada por N-óxido (véanse los ejemplos de referencia 1 y 2)

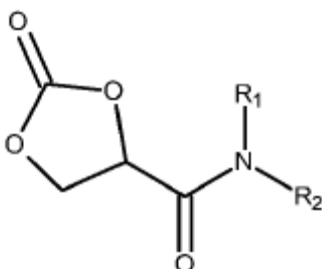
Además, la presente invención proporciona también el uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de la invención para la preparación de un éster del 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II),



(II)

- 15 en la que R_1 se selecciona entre grupos alquilo C_{1-12} de cadena lineal, ramificada o cíclicos, grupos arilo C_{6-10} , grupos aralquilo C_{6-12} y grupos alcarilo C_{6-12} . R_1 puede ser también un radical que tiene una valencia de 2 a 6 (preferiblemente 2 a 3), que está sustituido con 1 a 5 (preferiblemente 1 a 2) grupos éster del 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico adicionales. También es posible que R_1 se derive de un poliol tal como un oligosacárido o un polisacárido.

- 20 La presente invención también proporciona el uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de la invención para la preparación de una 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxamida de fórmula (III),



(III)

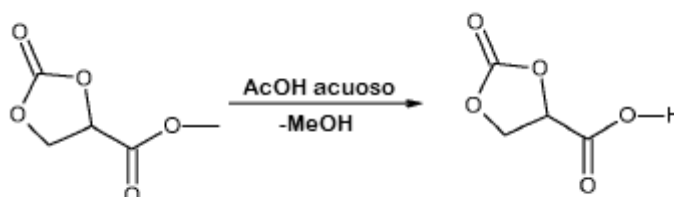
- 25 en la que R_1 y R_2 , en cada caso independientemente uno de otro, se seleccionan entre H, grupos alquilo C_{1-12} de cadena lineal, ramificada o cíclicos, grupos arilo C_{6-10} , grupos aralquilo C_{6-12} y grupos alcarilo C_{6-12} o, junto con el átomo de N al que están unidos, forman un anillo de 5 a 8 miembros. R_2 también puede ser un radical que tiene una valencia de 2 a 6 (preferiblemente 2 a 3), que está sustituido con 1 a 5 (preferiblemente 1 a 2) grupos 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxamida adicionales. También es posible que R_1 se derive de una poliamida.

Finalmente, la presente invención proporciona el uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de la invención como un agente para el bloqueo de aminas, esto es como un grupo terminal (por ejemplo, llamado "tapa terminal"). Esto es también de interés con respecto a los sistemas convencionales de poliuretano reticulado con amina, ya que un exceso de amina puede conducir a decoloraciones, mientras que un exceso de isocianato es toxicológicamente inaceptable.

5 La presente invención se ilustra ahora con más detalle haciendo referencia a los ejemplos que siguen a continuación.

EJEMPLOS

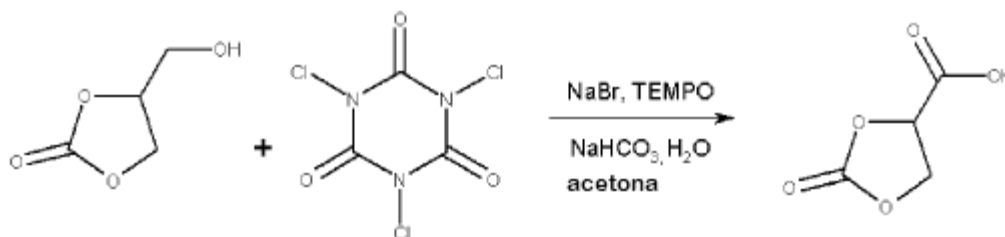
Ejemplo 1 (Referencia): Hidrólisis ácida de 4-metoxycarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano



10 Se calentaron a reflujo durante 3 horas 73 g (0,5 mol) de 4-metoxycarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (EP 2397474 A1) con 11 g (0,55 mol) de agua y 48 g (0,8 mol) de ácido acético. A continuación, se adicionó la mezcla a ciclohexano, el aceite separado completamente se liberó cuidadosamente de todos los componentes volátiles y se trituró el residuo con cloruro de metileno hasta que se formó un precipitado cristalino incoloro. El precipitado se lavó con éter dietílico y se secó al vacío. Esto dio el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico.

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

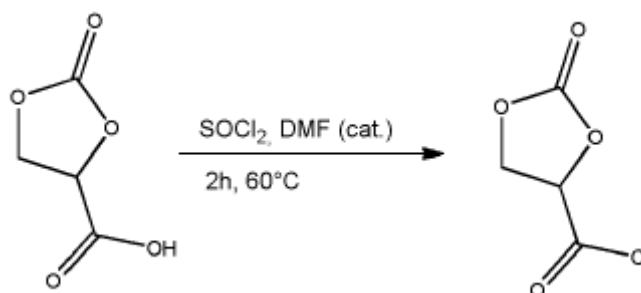
Ejemplo 2 (Referencia): Oxidación mediada por N-óxido de carbonato de glicerol



20 (Procedimiento análogo a JOC 2003; 68; páginas 4999 ff.) 118 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-tetrametilpiperidin-1-oxilo) y 5 g (0,05 mol) de NaBr se introdujeron en 1,5 l de acetona a 0 °C con agitación. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante otras 12 horas, después de lo cual se separó por filtración. El filtrado se concentró por evaporación. El aceite resultante se calentó a reflujo con cloroformo. Esto dio ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con un rendimiento del 97 %.

25

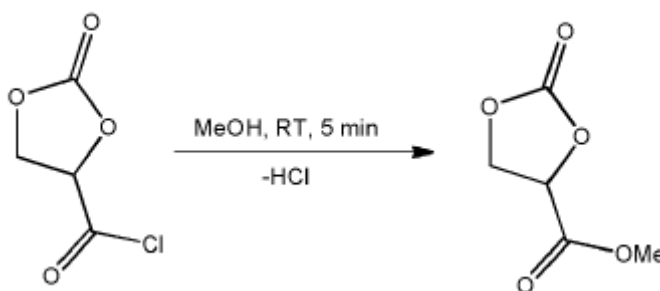
Ejemplo 3: Síntesis de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo



En un tubo de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se adicionaron 2,5 g (0,019 mol) de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico, 2,5 g (0,021 mol) de cloruro de tionilo recién destilado y 0,115 ml de dimetilformamida se calentaron hasta 50 °C hasta la formación de una solución transparente. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 2 h. Después de eliminar DMF y el exceso de cloruro de tionilo a vacío, se obtuvo cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como un líquido incoloro con rendimiento cuantitativo.

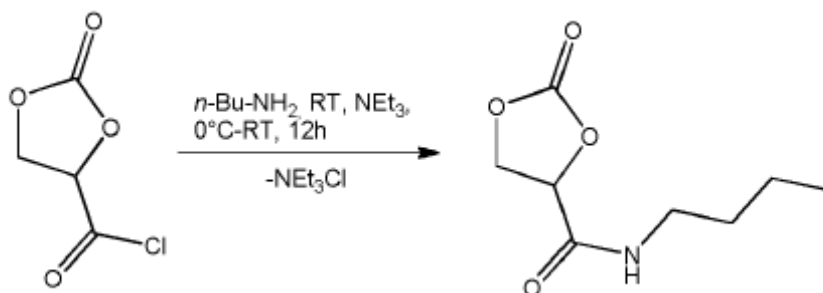
¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ= 5,27 (dd, 1H, CH₂), 4,71 (t, 1H, CH), 4,52 (dd, 1H, CH₂) ppm; ¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆): δ= 169,5 (C=O), 154,7 (OC(=O)O), 72,9 (CH), 67,7 (CH₂) ppm; IR (v, cm⁻¹): 2976 (bw, COOH), 1802 (s, ciclocarbonato), 1668 (w), 1529 (w), 1480 (w), 1385 (m), 1310 (w), 1210 (w), 1147 (s), 1104 (m), 1060 (s), 921 (s), 882 (s), 760 (s), 699 (s), 640 (w), 560 (m), 526 (m); GC-MS (EtAc, RT: 8,73 min): m/z= 86,99 [Ciclocarbonato]⁺, 62,93 [CClO]⁺.

Ejemplo 4: Reactividad del cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-acilo



En un tubo de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se adicionaron cuidadosamente 0,73 g (0,023 mol) de metanol a 2,86 g (0,019 mol) de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-acilo. Durante la reacción exotérmica se observó la evolución de HCl-gas. La reacción se enfrió a RT usando un baño de agua fría, se eliminó el exceso de MeOH a vacío y se obtuvo el éster metílico del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano carboxílico con un rendimiento cuantitativo. Los datos analíticos coinciden con los datos conocidos del éster metílico del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano carboxílico.

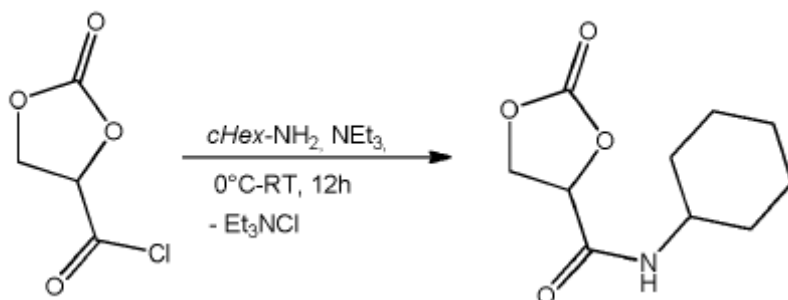
Ejemplo 5: Reactividad del cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-acilo



En un matraz de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se diluyeron 2,86 g (0,019 mol) de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-carbonilo con 20 ml de THF abs. y se enfrió a 0-4 °C usando un baño de hielo. En un embudo de goteo se mezclaron 0,019 mol de n-butilamina y 2,31 g (0,019 mol) de trietilamina y se diluyó con 10 ml de THF abs.. Esta mezcla se adicionó cuidadosamente al cloruro de ácido a 0-4 °C. Inmediatamente se formó un precipitado de color blanco de

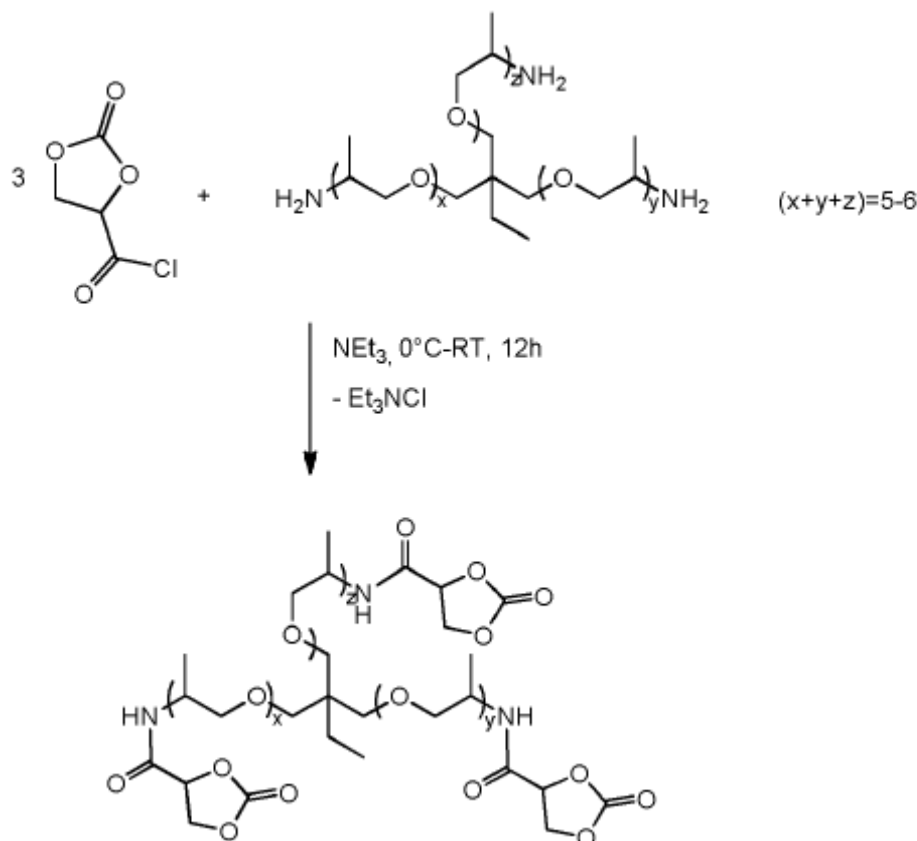
Et₃NCl. La mezcla de reacción se agitó a 0-4°C, durante 1 h y 12 h adicionales a RT. El precipitado se separó por filtración y el solvente se eliminó a vacío. Se obtuvo N-n-butil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida en forma de un aceite parduzco con un rendimiento del 96 %. Los datos analíticos coinciden con los datos conocidos de N-n-butil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida preparada a partir del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-carboxílico y n-butilisocianato.

5 Ejemplo 6: Reactividad del cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-acilo



10 En un matraz de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se diluyeron 2,86 g (0,019 mol) de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carbonilo con 10 ml de THF abs. y se enfrió a 0-4°C usando un baño de hielo. En un embudo de goteo se mezclaron 1,88 g de ciclohexilamina (0,019 mol) y 2,31 g (0,019 mol) de trietilamina y se diluyó con 20 ml de THF abs.. Esta mezcla se adicionó cuidadosamente al cloruro de ácido a 0-4°C. Inmediatamente se formó un precipitado de color blanco de Et₃NCl. La mezcla de reacción se agitó a 0-4°C durante 1 h y 12 h adicionales a RT. El precipitado se separó por filtración y el solvente se eliminó a vacío. Se obtuvo N-ciclohexil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida como un polvo de color beige con un rendimiento del 94 %. Los datos analíticos coinciden con los datos conocidos de N-ciclohexil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamida preparada a partir del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico y ciclohexilisocianato.

15 Ejemplo 7: Formación y curado de aglutinantes multifuncionales a partir de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo



- 5 En un matraz de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se diluyeron 30,10 g (0,2 mol) de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-carbonilo ("cloruro de CYCA") con 70 ml de THF abs. y se enfrió a 0-4°C usando un baño de hielo. En un embudo de goteo se mezclaron 29,33 g de polieteramina T 403 (BASF SE, 0,2 mol) y 24,29 g (0,24 mol) de trietilamina y se diluyó con 40 ml de THF abs.. Esta mezcla se adicionó cuidadosamente al cloruro de ácido a 0-4°C. Inmediatamente se formó un precipitado de color blanco de Et₃NCl. La mezcla de reacción se agitó a 0-4°C durante 1 h y 12 h adicionales a RT. El precipitado se separó por filtración y el solvente se eliminó a vacío. El producto trifuncional se obtuvo como un aceite de color marrón rojizo con un rendimiento casi cuantitativo.

IR (ν, cm⁻¹): 3311 (bw), 3082 (w), 2972 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1811 (s, ciclocarbonato), 1666 (s), 1541 (m), 1456 (m), 1385 (m), 1378 (m), 1255 (w), 1153 (s), 1080 (s), 1060 (s), 922 (w), 840 (w), 768 (m), 730 (w), 661 (w).

- 10 El procedimiento se llevó a cabo análogamente con Polyetheramine T 5000 (BASF SE) o Jeffamine T 3000 (Huntsman). Las propiedades se resumen en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1:

	Cantidad [g]	Cantidad [mol]	Propiedades
Cloruro de CYCA	30,10	0,2	-
T 403	29,33	0,2	Líquido viscoso de color marrón rojizo, 2,650,000 mPas, Meq = 261 g/mol
T 3000	200,00	0,2	Líquido de color marrón rojizo, 10,500 mPas, Meq = 1115 g/mol
T 5000	333,33	0,2	Líquido de color marrón rojizo, 6,000 mPas, Meq = 1800 g/mol
NEt ₃	24,29	0,24	-

Los productos resultantes se pueden curar con diferentes aminas para dar películas estables de hidroxipoliuretano. Los resultados se resumen en la tabla 2 a continuación:

- 15

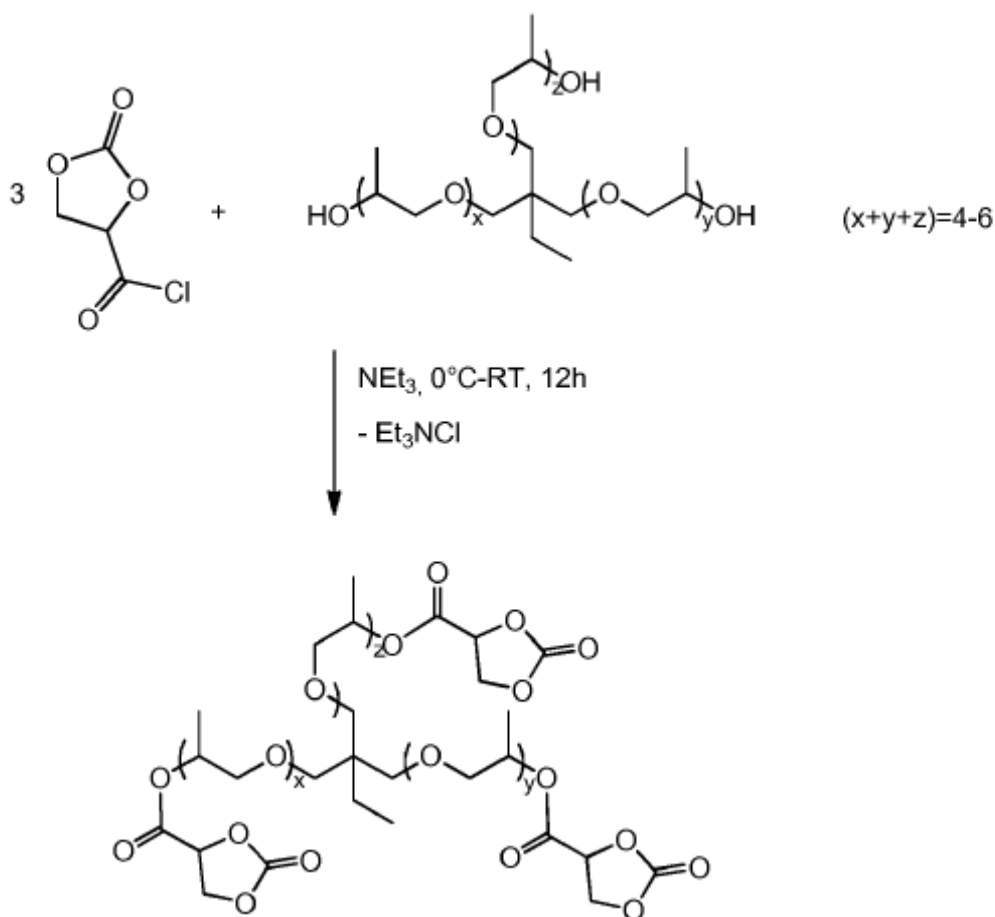
Tabla 2:

Aglutinante Amina	T403-CYCA	T3000-CYCA	T5000-CYCA
Lupasol® FG (BASF SE)		Curado, sin pegajosidad, $\sigma_M = 0,99 \text{ N/mm}^2$, $\epsilon_M = 35 \%$	Curado, sin pegajosidad, $\sigma_M = 0,44 \text{ N/mm}^2$, $\epsilon_M = 125 \%$
IPDA	Curado, sin pegajosidad, quebradizo	No completamente curado, pegajoso	
T 403 (Huntsman)	Curado, sin pegajosidad, $\sigma_M = 0,86 \text{ N/mm}^2$, $\epsilon_M = 78 \%$	Curado, elástico	No curado completamente, pegajoso

Los aglutinantes funcionales de ciclocarbonato también se pueden preparar a partir de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-carbonilo usando trioles (tales como Lupranol® 1301 o 2048) en lugar de triaminas.

Ejemplo 8: Formación y curado de aglutinantes multifuncionales a partir de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo

- 20 Se prepararon también aglutinantes funcionales de ciclocarbonato a partir de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carbonilo usando trioles (tales como Lupranol 1301 o 2048, BASF SE) en lugar de triaminas:



En un matraz de Schlenk seco bajo una atmósfera de N₂ seco, se diluyeron 10,00 g (0,07 mol) de cloruro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo con 200 ml de THF abs. y se enfrió a 0-4°C usando un baño de hielo. En un embudo de goteo se mezclaron 88,18 g de Lupranol 2048 (BASF SE, 0,07 mol) y 8,00 g (0,08 mol) de trietilamina y se diluyó con 50 ml de THF abs.. Esta mezcla se adicionó cuidadosamente al cloruro de ácido a 0-4°C. Inmediatamente se formó un precipitado de color blanco de Et₃NCl. La mezcla de reacción se agitó a 0-4 °C durante 1 h y 12 h adicionales a RT. El precipitado se separó por filtración y el solvente se eliminó a vacío. El producto trifuncional se obtuvo como un aceite de color marrón rojizo con un rendimiento casi cuantitativo. (Lupranol 1301 se puede usar de manera análoga).

IR (v, cm⁻¹): 2865 (s), 1821 (s, ciclocarbonato), 1752 (m), 1455 (m), 1373 (m), 1349 (m), 1296 (m), 1248 (m), 1090 (vs), 1060 (s), 949 (m), 846 (w), 768 (w).

Los productos resultantes se curaron posteriormente con diferentes aminas para dar películas de hidroxipoliuretano. Los resultados se resumen en la tabla 3 a continuación:

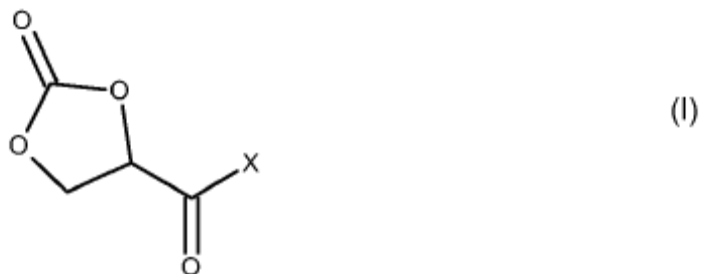
Tabla 3:

Aglutinante Amina	2048 - CYCA (M_{eq} = 255 g/mol)
Lupasol FG (BASF SE)	No curado completamente
IPDA	No curado completamente
T 403 (Huntsman)	No curado completamente

Debido a la menor estabilidad de los grupos éster en comparación con los grupos amida en los productos basados en triamina, se observa un comportamiento de curado más pobre y se obtienen películas menos estables.

REIVINDICACIONES

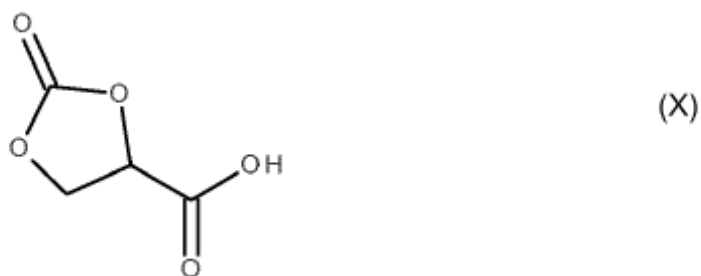
1. Haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo de fórmula (I),



en la que X se selecciona entre F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos.

5 2. Haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo según la reivindicación 1, en el que X es Cl.

3. Un procedimiento para la preparación de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico de fórmula (X)



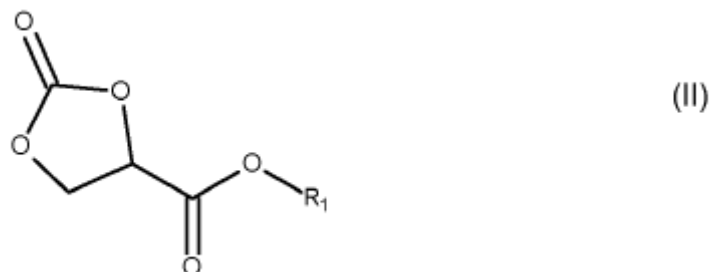
se hace reaccionar con un agente de halogenación.

10 4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente de halogenación es SOCl₂.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo sin solvente a una temperatura elevada.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la halogenación se lleva a cabo a 60 °C en presencia de dimetilformamida como catalizador.

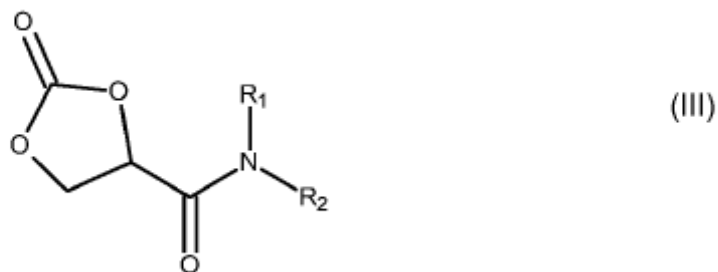
15 7. Uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2 para la preparación de un éster 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II),



en la que R¹ se selecciona entre grupos alquilo C₁₋₁₂ de cadena lineal, ramificados o cíclicos, grupos arilo C₆₋₁₀, grupos aralquilo C₆₋₁₂ y grupos alcarilo C₆₋₁₂.

20 8. Uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2 para la preparación de un éster 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxílico de fórmula (II), en la que R₁ es un radical que tiene una valencia de 2 a 6, que está sustituido con 1 a 5 otros grupos éster 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxílico.

9. Uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2 para la preparación de una 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxamida de fórmula (III),



5 en la que R_1 y R_2 , en cada caso independientemente uno de otro, se seleccionan entre H, grupos alquilo C_{1-12} de cadena lineal, ramificados o cíclicos, grupos arilo C_{6-10} , grupos aralquilo C_{6-12} y grupos alcarilo C_{6-12} o, junto con el átomo de N al que están unidos, forman un anillo de 5 a 8 miembros.

10. Uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2 para la preparación de una 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxamida de fórmula (III), en la que R_2 es un radical que tiene una valencia de 2 a 6, que está sustituido con 1 a 5 otros grupos 2-oxo-1,3- dioxolano-4-carboxamida.

10 11. Uso de un haluro de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-acilo como se define en una de las reivindicaciones 1 o 2 como un agente para el bloqueo de aminas.