

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en el presente
sentido descripción y a su contenido
tenido de la Memoria a Junta.

(CASE F. 2577)

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21	NUMERO	479522	20 AI
22		FECHA DE PRESENTACION	11 ABR. 1979	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
22323 A/78	14 Abril 1978	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 317/26	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILEN-CARBONATOS"

71 SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Carlo VENTURELLO y Rino D'ALOISIO.

73 TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR
QUALITY

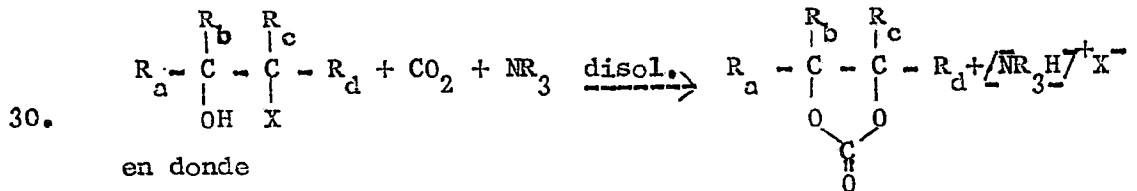
MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilen-carbonatos y particularmente de alquilen-carbonatos con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquileo; los carbonatos de alquileo, en particular el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, encuentran el mejor empleo, por ejemplo, como disolventes de polímeros orgánicos, como disolventes electroquímicos y como intermediarios de síntesis.

5. Se conocen ya procedimientos para la preparación de alquilen-carbonatos; un primer método consiste en la reacción de un epóxido con dióxido de carbono en presencia de catalizadores apropiados.

10. Otro método se basa en la reacción entre glicoles vicinales y fosgeno; un método adicional se basa en la reacción entre halohidrinas vicinales y bicarbonato sódico en presencia de dióxido de carbono. Estos procedimientos tienen, sin embargo, el inconveniente de implicar, respectivamente, temperaturas y presiones de elaboración bastante elevadas, o el empleo de reactivos tóxicos (fosgeno), o de dar lugar a la formación colateral de sub-productos indeseados, de difícil separación (glicoles).

15. Por la patente USA 3,923,842 se conoce también el preparar alquilen-carbonatos haciendo reaccionar halohidrinas vicinales con dióxido de carbono, en un disolvente y en presencia de aminas, según el esquema:



R , R_a , R_b , R_c y R_d , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno o radicales alquílicos, arílicos, alquilarílicos o arilalquílicos, y X es halógeno.

5. Asimismo, este procedimiento, si bien ofrece considerables ventajas con respecto a los métodos antes citados, no parece totalmente satisfactorio, ya que la reacción se desarrolla de forma bastante lenta aún a temperaturas elevadas (70 -100°C) y requiere el empleo de elevadas presiones de dióxido de carbono para obtener resultados apreciables desde un punto de vista industrial.

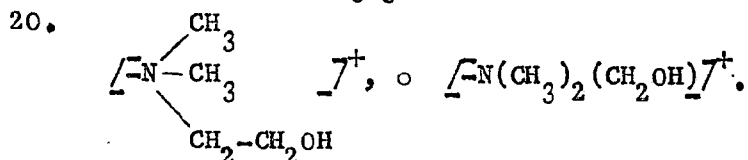
10. Así pues constituye un objeto del presente invento el proporcionar un método de sintetizar alquilen-carbonatos de forma sustancialmente más rápida con respecto a los métodos del arte, que permite operar también a temperaturas y presiones ambientales con excelentes rendimientos y tiempos muy breves; otros objetos aparecerán claros a partir de la descripción que sigue:

15. En su forma mas amplia el invento se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilen-carbonatos y particularmente de alquilen-carbonatos con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilénica, a partir de una halohidrina vicinal correspondiente, caracterizándose este procedimiento porque se hace reaccionar la halohidrina con el bicarbonato de un compuesto-onio cuaternario, en donde -onio significa amonio, fosfonio, arsonio o estibonio, de preferencia en presencia de un diluyente orgánico y de dióxido de carbono.

20. En particular es posible obtener elevados rendimientos sin ninguna formación apreciable de glicoles, en tiempos muy breves, asimismo a la temperatura y presión

- del ambiente, con el empleo de bicarbonatos de cationes amonicos cuaternarios, tal como, por ejemplo, bicarbonato tetrametil-amónico, bicarbonato tetraetil-amónico, bicarbonato tetra-n-butil-amónico, bicarbonato bencil-tri-
5. metil-amónico; se han obtenido resultados similares utilizando resinas aniónicas fuertemente básicas, con terminaciones amónico cuaternarias (en forma de hidroxilos), carbonatos con CO₂ antes de la síntesis. Un ejemplo de éstas viene dado por los productos conocidos
10. en el comercio como KASTEL A 300, KASTEL A 300 P, KASTEL A 500, KASTEL A 500 P, AMBERLITE IRA-400-OH, KASTEL A 501 D, KASTEL A 510 y similares. Las resinas débilmente básicas con una terminación ternaria (-NR₂), tal como KASTEL A 101 según los ejemplos 9 y 10, conducen a resultados bastante
15. menos que satisfactorios.

Las terminaciones de resinas fuertemente básicas del tipo cuaternario, que han de utilizarse de conformidad con este invento, pueden ser, por ejemplo, del tipo $\overline{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\overline{\text{J}}^+$, o del tipo:



- El término "Halohidrinas" significa, en
25. particular, clorohidrinas, bromhidrinas y yodhidrinas; como ejemplo puede citarse como posibles reactivos de partida las halohidrinas siguientes: etilen-clorhidrina, etilen-bromhidrina, etilen-yodhidrina, 2-cloro-
30. -propanol-1, 1-cloro-propanol-2, 2-bromo-propanol-1, 1-bromo-propanol-2, 2-yodo-propanol-1, 1-yodo-propanol-2, 2-cloro-butanol-1, 2-bromo-butanol-1, 2-yodo-butanol-1, eritro-3-bromo-butanol-2, treo-3-bromo-butanol-2-

y sus mezclas.

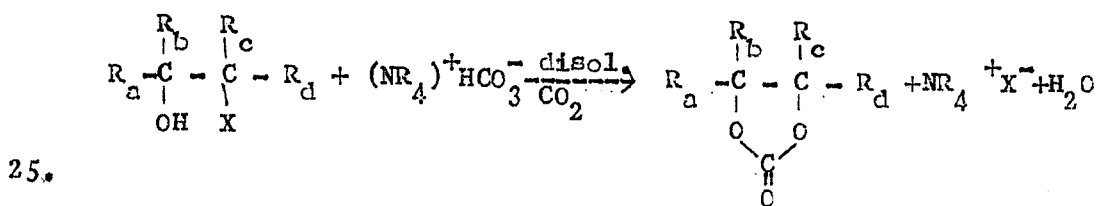
Existen diversos disolventes utilizables para la síntesis de conformidad con este invento; pueden citarse, como ejemplo: metanol, n-butanol, acetona,

5. dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida; benceno, tolueno xiloles, sulfóxido de dimetilo y similares.

En las pruebas llevadas a cabo por la peticionaria se ha utilizado acetonitrilo con excelentes resultados.

10. Cuando se utilizan bicarbonatos de resinas en calidad de agentes carbonatantes para las halohidrinás, puede utilizarse también como disolvente mezclas acuoso-orgánicas, tal como agua-dioxano, agua-acetonitrilo y similares; en algunos casos particulares puede utilizarse aún agua sola.

La cantidad de compuesto amónico, expresada como grupos NR_4^+ , debe ser equivalente a, o en ligero exceso, en términos molares, con respecto a la cantidad de halohidrina utilizada; al término de la reacción el compuesto amónico está presente en forma de haluro, según el esquema:



25. en donde los símbolos tienen el significado ya indicado anteriormente.

El haluro de tetralquilamonio o de resina puede separarse fácilmente por filtración de la mezcla

30. reaccional y recuperarse casi cuantitativamente. El filtrado puede fraccionarse para proporcionar el carbonato de alquileo requerido.

Como alternativa, cuando se utiliza una resina de intercambio aniónico, después de terminada la reacción, se regenera la resina "in situ", por lo que puede ser aconsejable trabajar con dos o mas reactores en paralelo, de preferencia del tipo de lecho suspendido, con funcionamiento alterno; mientras que un reactor trabaja el otro se detiene y se regenera la resina, por ejemplo por medio de soluciones acuosas diluidas de NaOH o NH_4OH y sucesiva carbonación con CO_2 .

- 5.
10. La temperatura de síntesis puede variar en una amplia gama; si bien se obtienen resultados excelentes a la temperatura del ambiente o aún a 0°C , puede ser útil una temperatura superior, en ciertos casos, para reducir sustancialmente el período de la reacción. Evidentemente la temperatura no deberá exceder el punto de ebullición del disolvente ni tampoco el punto de degradación de la resina de intercambio.
- 15.

20. La influencia ejercida por la presión de dióxido de carbono no es crítica; sin embargo, cuando se opera a temperaturas superiores a la del ambiente es particularmente ventajoso un aumento de la presión de CO_2 .

25. En principio es útil operar entre la presión del ambiente y 10000 Kilopascal (Kpa), de preferencia entre la temperatura del ambiente y 3000 Kpa.

Los ejemplos siguientes se ofrecen para ilustrar el presente invento sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1

30. Se diluyeron 46 g de una solución metanólica al 24% en peso de hidróxido de tetrametilamonio (alrededor de 0,12 moles) con 50 cm^3 de metanol y se carbonató

la solución diluida con dióxido de carbono durante 40 minutos; luego se destiló el metanol bajo un ligero vacío y se diluyó de nuevo el residuo con 250 cm³ de acetonitrilo y se mantuvo en una atmósfera de dióxido de carbono durante 5. alrededor de 10 minutos, hasta que dejó de apreciarse la absorción de gas.

Se adicionó a la solución resultante de bicarbonato de tetrametil-amonio en acetonitrilo 0,1 mol de etilen-bromhidrina y la suspensión a 20°C se mantuvo 10. bajo agitación y en una atmósfera de CO₂ durante unos 10 minutos; el bromuro de tetrametil-amonio así obtenido se separó por filtración a 20°C junto con pequeñas cantidades de bicarbonato de tetrametil-amonio, correspondiente al exceso de reactivo de amonio. Se lavó la torta dos 15. veces con 40 cm³ de acetonitrilo cada vez, se adicionó al filtrado el líquido de lavado y se destiló el conjunto bajo ligero vacío para recuperar el disolvente. Se adicionó metanol al líquido residual y los últimos vestigios de sal que precipitaron se separaron por filtración; luego 20. se evaporó acetona, obteniéndose así 9,63 g de un aceite que solidificó a la temperatura del ambiente.

Mediante destilación, bajo vacío (73-75°C/0,4-0,5 mm de Hg) se obtuvieron 8,45 g de etilen-carbonato sólido. El rendimiento fue de alrededor del 96% referido 25. a la bromhidrina.

EJEMPLO 2

Se adicionó, 0,1 mol de yodhidrina propilénica a la solución de bicarbonato de tetrametil-amonio en acetonitrilo, preparado de conformidad con el ejemplo 1, 30. y se agitó la suspensión a 20°C en una atmósfera de CO₂ durante unos 10 minutos; se separó yoduro de tetrametil-am-

no mediante filtración a 20°C junto con pequeñas cantidades de bicarbonato de tetrametilamónio.

- Se lavó la torta con 50 cm³ de acetonitrilo, se adicionó el acetonitrilo de lavado a la solución filtrada y se destiló el conjunto bajo vacío para recuperar el disolvente; se diluyó el líquido residual con acetona y 1,5 g de sal todavía contenida en éste se separó por filtración. Se evaporó acetona y el aceite contenido se destiló bajo vacío (10,1 g).
5. Se obtuvieron 9,40 g de propilencarbonato al 98,6% (análisis cromatográfico de gas-líquido) mediante destilación (59-60°C/0,5 mm de Hg); que correspondió a un rendimiento de alrededor del 91% referido a la yodhidrina.
10. EJEMPLO 3
- A una suspensión de acetonitrilo de bicarbonato de tetrametil-amino, preparada tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se adicionó 0,1 mol de eritro-3-bromo-butanol-2, después de lo cual se operó tal como se ha descrito anteriormente; el tiempo de reacción fue de 20 minutos. Operando de conformidad con el ejemplo 1 se obtuvieron 11,14 g de aceite que solidificó a la temperatura del ambiente; mediante destilación bajo vacío (58°C/0,05 mm de Hg) se obtuvieron 10,8 g de trans-1,2-dimetil-etilencarbonato. El rendimiento fue de alrededor del 93%.
15. EJEMPLO 4
- Se repitió el ejemplo 3, utilizando treó-3-bromo-butanol-2 como reactivo; el tiempo de la reacción fué de 60 minutos.
20. Por destilación bajo vacío (70-74°C/0,1 mm de Hg), se obtuvieron 11,3 g de cis-1,2-dimietil-etilencarbonato al 97,85%. El rendimiento fue de alrededor del 95,3%.
25. 30.

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 3 utilizando 2-bromo-1-fenil-etanol como reactivo y ajustando el tiempo de reacción entorno a 15 minutos. Se obtuvieron 16,57 g de un aceite residual amarillento que solidificó a la temperatura del ambiente. Por destilación bajo vacío (115°C/0,1 mm de Hg) se obtuvieron 15,35 g de feniletilen-carbonato, que solidificó con prontitud. El rendimiento fue de alrededor del 93,6%.

10. EJEMPLO 6

Se repitió el ejemplo 3, pero utilizando bromhidrina butilénica como reactivo y ajustando el tiempo de reacción a alrededor de 15 minutos; se obtuvieron 12,6 g de aceite residual que, después de destilación bajo vacío (68-70°C/0,4-0,5 mm de Hg), proporcionó 11,2 g de butilen-carbonato (al 99%) en forma de un aceite incoloro, con un rendimiento de alrededor del 96,4%.

EJEMPLO 7

20. Se repitió el ejemplo 2 utilizando bicarbonato de bencil-trimetilamonio como reactivo amónico. Se obtuvieron 8,59 g de propilen-carbonato al 98,5%; el rendimiento fue de alrededor del 85,48%.

EJEMPLO 8

25. Se suspendieron en 100 cm³ de metanol 43 g de resina de intercambio aniónica fuertemente básica y húmeda en la forma hidroxilo (AMBERLITE IRA -400-OH) y se carbonató con CO₂ en alrededor de 30 minutos. Se filtró la resina carbonatada, se lavó con acetonitrilo para separar el metanol residual y se suspendió en 100 cm³ de acetonitrilo; luego se mantuvo la suspensión durante

30.

- 10 minutos bajo agitación en atmósfera de dióxido de carbono. Luego se adicionó la suspensión con 0,05 moles de yodhidrina propilénica, después de lo cual se mantuvo la suspensión bajo agitación durante 2 horas a la temperatura del ambiente y en una atmósfera de dióxido de carbono;
5. por último se filtró y se lavó la resina con un poco de acetonitrilo. Del filtrado se obtuvieron 4,7 g de propilén-carbonato (análisis cromatográfico de gas-líquido), correspondiente a un rendimiento del 92%, y 0,46 g de yodhidrina sin convertir.
- 10.

EJEMPLO 9 (ejemplo comparativo)

- Se repitió el ejemplo 8 poniendo en contacto 0,01 mol de yodhidrina propilénica con 7,5 g de una resina de intercambio aniónico debilmente básica, comercialmente conocida como KASTEL A-101, suspendido en 16 cm³ de una mezcla conteniendo agua y dioxano en parte iguales.
15. La suspensión se mantuvo bajo agitación durante 4 horas a la temperatura del ambiente y en atmósfera de dióxido de carbono, obteniéndose así 0,41 g de propilén-carbonato
20. (análisis cromatográfico de gas-líquido), correspondiente a un rendimiento del 40%.

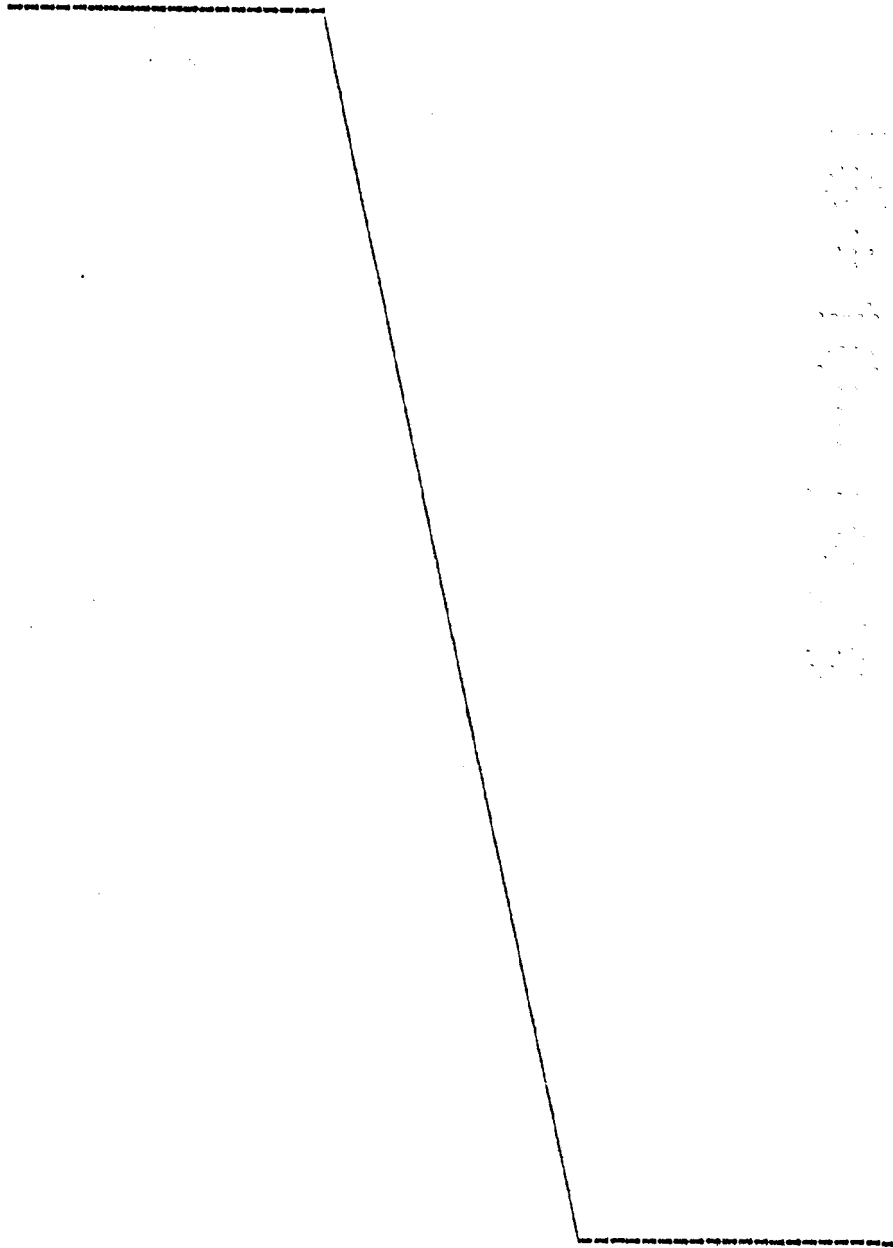
EJEMPLO 10 (ejemplo comparativo)

- Se repitió el ejemplo 9 poniendo en contacto, en una autoclave y bajo agitación 0,04 moles de
25. yodhidrina propilénica con 30 g de una resina débilmente básica (KASTEL A-101), suspendido en 64 cm³ de una mezcla conteniendo agua y dioxano en partes iguales.

- El conjunto se calentó hasta 60°C y bajo una presión de 3000 Kpa de dióxido de carbono durante 4
30. horas, obteniéndose así 3 g de propilén-carbonato (análisis cromatográfico de gas-líquido), que correspondió a un

rendimiento de alrededor del 73,5%.

Los resultados de los ejemplos 2, 7, 8, 9 y 10 se recogen en la Tabla I que sigue para fines comparativos.



EJEMPLO	DISOLVENTE	TEMPERATURA	PRESION	TIEMPO	ONIO	CATION	RENDIMIENTO
2	Acetonitrilo	Ambiente	Ambiente	10'	tetrametilamonio		91,0% (+)
7	Acetonitrilo	Ambiente	Ambiente	10'	Bencil-trimetilamonio		85,5%
8	Acetonitrilo	Ambiente	Ambiente	2 h	Resina fuertemente bá sica		92,0% (+)
9	Agua-dioxano (1 : 1)	Ambiente	Ambiente	4 h	Resina débilmente bá sica		40,0% (+)
10	Agua-dioxano (1 : 1)	60°C	3000 Kpa	4 h	Resina débilmente bá sica		73,5% (+)

(+) Determinado mediante análisis cromatográfico de gas-líquido.

EJEMPLO 11

5. Se adicionó 0,01 mol de clorhidrina butilénica a una suspensión de 0,012 moles de bicarbonato de tetrametilamonio en 25 cm³ de acetonitrilo y luego se operó como en el ejemplo 6 con lo que se obtuvieron 1,13 g de butilen-carbonato; el rendimiento fué de alrededor del 97% (análisis cromatográfico de gas líquido).

EJEMPLO 12

10. En una autoclave oscilante se cargaron 43 g de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica y húmeda en forma hidroxilo (AMBERLITE IRA-400-OH) junto con 100 cm³ de metanol y se carbonató a la temperatura del ambiente bajo presión de CO₂ (3000 Kpa) durante 30 minutos. Se abrió la autoclave, se filtró la resina carbonatada, se lavó con un poco de acetonitrilo y se suspendió de nuevo en la autoclave con 100 cm³ de acetonitrilo. La resina se mantuvo durante unos 10 minutos bajo presión de CO₂ (3000 Kpa), luego se desgasificó se creó vacío en la autoclave y se introdujeron en ésta por succión, 0,05 moles de clorhidrina propilénica.
15. Se cargó CO₂ hasta alcanzar una presión de 2000 Kpa y se calentó a 60°C. La presión de CO₂ se elevó hasta 3000 Kpa. Se mantuvo la mezcla bajo estas condiciones durante 1 hora. Se enfrió la autoclave, se desgasificó se filtró la resina y se lavó con acetonitrilo.
20. Se filtró la resina y se lavó con acetonitrilo.
25. Del filtrado se obtuvieron 4,12 g de propilencarbonato, correspondiente a un rendimiento del 80% y alrededor de 1 g de clorhidrina sin convertir (análisis cromatográfico de gas-líquido).

30. EJEMPLO 13

Se repitió el ejemplo 12 utilizando yodhidrina

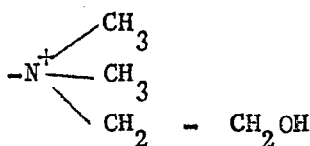
propilénica. Se mantuvo la mezcla a 60°C durante 30 minutos bajo presión de CO₂ (3000 kpa). La conversión de yodhidrina a carbonato propilénico resultó prácticamente completa.

EJEMPLO 14

5. Se repitió el ejemplo 12 utilizando, en calidad de resina fuertemente básica, KASTEL A-300 en la forma hidroxilada.

La resina en cuestión fue una resina con terminaciones cuaternarias del tipo:

10.



- sobre una matriz obtenida copolimerizando estireno y divinilbenceno. De este modo se obtuvieron 3,56 g de propilen-carbonato, correspondiente a un rendimiento de alrededor del 70%, y 0,988 g de clorhidrina sin convertir (análisis cromatográfico de gas líquido).
- 15.

EJEMPLO 15

- Se repitió el ejemplo 14 utilizando agua como disolvente de carbonación para resina KASTEL A-300-OH y como disolvente de reacción. La mezcla se mantuvo a 60°C durante 1 hora y media y bajo presión de CO₂ (2200 Kpa). De este modo se obtuvo 1,74 g de propilen-carbonato, correspondiente a un rendimiento del 34%, (análisis cromatográfico de gas-líquido).
- 20.
- 25.

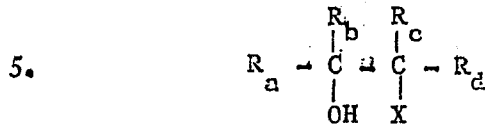
= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

30. 1.- Un procedimiento para la preparación de alquilen-carbonatos, y particularmente de alquilen-carbo-

natos con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilénica, a partir de una halohidrina vicinal correspondiente que tiene la fórmula general:



en donde

10. R_a , R_b , R_c y R_d , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno o radicales alquílicos, arílicos, alquilarílicos o arilalquílicos y

X es un halógeno,

caracterizado porque se hace reaccionar dicha halohidrina con el bicarbonato de un compuesto-onio cuaternario, en donde "-onio" significa amonio, fosfonio, arsonio o

15. estibonio, utilizando, de preferencia un disolvente orgánico como diluyente y operando en presencia de dióxido de carbono.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque para su realización dicha ha-

20. lohidrina reaccionante es una clorhidrina, una bromhidrina o una yodhidrina.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de su realización se obtiene propilen-carbonato a partir de clorhidrina, brom-

25. hidrina o yodhidrina propilénica, en presencia preferentemente de acetonitrilo seleccionado como diluyente, conduciendo la reacción de la forma indicada en la reivindicación 1.

4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción

30. oscila entre 0 y 100°C, de preferencia entre 20°C y la temperatura de ebullición del disolvente.

5).- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de dióxido de carbono está comprendida entre 0 y 10000 Kpa, de preferencia entre 0 y 3000 Kpa.

5. 6.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque para su realización dicho bicarbonato reaccionante es el bicarbonato de un catión amónico cuaternario, de preferencia el bicarbonato de tetrametilamonio o de bencil-trimetilamonio.
10. 7.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque particularmente en su realización dicho bicarbonato reaccionante es el bicarbonato de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica con terminaciones amónico cuaternarias.
15. 8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque en dicha forma particular de realización la preparación se lleva a cabo en un lecho de dicha resina, suspendido en el líquido reaccional.
20. 9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque dicha resina se regenera, después de la preparación, de preferencia por medio de NaOH o NH_4OH acuoso diluido y carbonación sucesiva con CO_2 .
25. 10.- Un procedimiento para la preparación de alquilen-carbonatos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 ABR. 1979

30.

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

1m

Firmado: JESUS PICAZO