

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 766**

51 Int. Cl.:  
**C07C 68/04** (2006.01)  
**C07C 69/96** (2006.01)  
**C07C 68/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02793446 .2**  
96 Fecha de presentación: **27.12.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1460056**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ÉSTER CARBÓNICO.**

30 Prioridad:  
27.12.2001 JP 2001396537  
27.12.2001 JP 2001396545  
19.03.2002 JP 2002076417  
08.08.2002 JP 2002230991  
09.08.2002 JP 2002232544

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.12.2011**

73 Titular/es:  
**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION**  
**1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU**  
**TOKYO 100-8440, JP**

72 Inventor/es:  
**MIYAKE, Nobuhisa y**  
**NAGAHARA, Hajime**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 369 766 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

Procedimiento para preparar un éster carbónico

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONSector de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un éster carbónico a partir de un compuesto organometálico y dióxido de carbono. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un éster carbónico, que comprende (1) llevar a cabo una reacción entre un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono para obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado por la reacción, (2) separar el éster carbónico de la mezcla de reacción para obtener un líquido residual y (3) hacer reaccionar el líquido residual con un alcohol a fin de obtener la formación de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y la formación de agua, y eliminar el agua del compuesto organometálico, en el que el compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se recupera para su reciclaje hacia la etapa (1). Mediante el procedimiento según la presente invención, se puede preparar un éster carbónico con un rendimiento elevado a partir de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono. Resulta ventajoso el hecho de que el dióxido de carbono no presenta toxicidad ni es corrosivo, y que no resulta costoso. Además, el procedimiento según la presente invención resulta ventajoso, no sólo por el hecho de que el compuesto organometálico se puede regenerar después de su utilización en dicho procedimiento y reciclarse a la etapa (1) del mismo, con lo que se elimina la aparición de residuos derivados del compuesto organometálico, sino también por el hecho de que no se necesita utilizar una gran cantidad de agente deshidratante, con lo que se elimina la aparición de residuos derivados del mismo. En consecuencia, el procedimiento según la presente invención es comercialmente muy útil y tiene un alto valor comercial.

Técnica anterior

30 Un éster carbónico es un compuesto útil. Por ejemplo, los ésteres carbónicos se utilizan como aditivos para diversos fines, tales como un aditivo de gasolina para mejorar el índice de octano de la misma o un aditivo de combustible diesel para reducir la cantidad de partículas en los gases de escape generados por la combustión del mismo. También se utilizan ésteres carbónicos como agentes de alquilación, agentes de carbonilación, disolventes y similares en el ámbito de la síntesis de compuestos orgánicos, tales como policarbonatos, uretanos, productos farmacéuticos y productos agroquímicos. También se utilizan ésteres carbónicos como electrolitos para baterías de litio, como materia prima para la preparación de aceites lubricantes y como materia prima para preparar antioxidantes que se pueden utilizar para impedir la oxidación de los tubos de calderas.

40 Como procedimiento convencional para la preparación de un éster carbónico, se puede mencionar un método en el que se hace reaccionar fosgeno como fuente de carbonilo con un alcohol, obteniéndose un éster carbónico. Dado que el fosgeno utilizado en dicho método es extremadamente nocivo y altamente corrosivo, dicho método presenta la desventaja de que el transporte y el almacenamiento del fosgeno requieren un extremo cuidado y, además, mantener los equipos de producción y garantizar la seguridad resulta muy costoso. Además, dicho método plantea el problema de que resulta necesario eliminar el ácido clorhídrico que se obtiene como residuo.

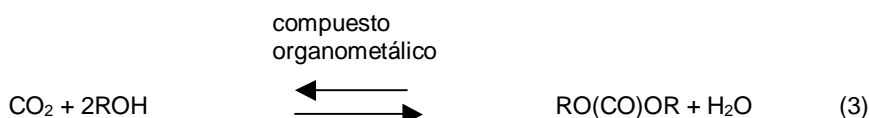
45 Otro procedimiento convencional conocido para la preparación de un éster carbónico es una carbonilación oxidativa, en la que se hace reaccionar monóxido de carbono como fuente de carbonilo con un alcohol y oxígeno en presencia de un catalizador, tal como cloruro de cobre, obteniéndose un éster carbónico. En este método, el monóxido de carbono (que es extremadamente nocivo) se utiliza a alta presión; en consecuencia, dicho método presenta la desventaja de que mantener los equipos de producción y garantizar la seguridad resulta muy costoso. Además, dicho método plantea el problema de que tiene lugar una reacción secundaria, la oxidación del monóxido de carbono dando dióxido de carbono. Por estas razones, resulta deseable desarrollar un procedimiento más seguro para la preparación de un éster carbónico.

55 En estos procedimientos convencionales, en los que se utiliza fosgeno o monóxido de carbono como materia prima, la propia materia prima o el catalizador utilizados contienen un halógeno, tal como cloro. En consecuencia, en dichos métodos, el éster carbónico obtenido contiene trazas de halógeno que no se pueden eliminar completamente mediante una etapa de purificación. Cuando dicho éster carbónico se utiliza como aditivo en gasolina, en un aceite ligero o como material para la fabricación de dispositivos electrónicos, es posible que el halógeno contenido en el éster carbónico provoque la corrosión de los equipos. Para reducir la cantidad de halógeno en el éster carbónico a un nivel ínfimo de traza, es necesario realizar una depuración completa del éster carbónico. Por esta razón, resulta deseable desarrollar un procedimiento para preparar un éster carbónico que no utilice ninguna materia prima ni ningún catalizador que contengan halógenos.

65 Por otro lado, se ha puesto en práctica un procedimiento en el que se hace reaccionar dióxido de carbono con óxido de etileno o una sustancia similar a fin de obtener un éster carbónico cíclico, y el éster carbónico cíclico obtenido se hace reaccionar con metanol, obteniéndose carbonato de dimetilo. Este método tiene la ventaja de que el dióxido de

carbono como materia prima es inofensivo y de que no se utiliza ni se genera ninguna sustancia corrosiva, tal como el ácido clorhídrico. Sin embargo, dicho procedimiento plantea los siguientes problemas. Se obtiene etilenglicol como subproducto; en consecuencia, desde el punto de vista de la reducción de costes, resulta necesario encontrar maneras de utilizar eficazmente el etilenglicol obtenido. Además, es difícil llevar a cabo un transporte seguro del etileno (que es una materia prima para la preparación de óxido de etileno) y el óxido de etileno. Por lo tanto, para eliminar la necesidad del transporte, resulta necesario que la planta de producción de éster carbónico por este método se ubique en un lugar adyacente a la planta de producción de etileno y óxido de etileno.

También se conoce un procedimiento en el que se somete dióxido de carbono como fuente de carbonilo a una reacción de equilibrio con un alcohol en presencia de un catalizador que comprende un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono a fin de obtener un éster carbónico y agua. Dicha reacción de equilibrio viene representada por la siguiente fórmula (3):



(R representa un grupo hidrocarburo insaturado o saturado)

Este método tiene la ventaja de que el dióxido de carbono y el alcohol que se utilizan como materia prima son inofensivos. Sin embargo, utiliza una reacción de equilibrio en la que se forman simultáneamente un éster carbónico y agua como productos. También en el caso del método de carbonilación oxidativa mencionado anteriormente, que utiliza monóxido de carbono, se forma agua. Sin embargo, dicha formación de agua en la reacción de equilibrio tiene una importancia totalmente distinta a la formación de agua en la carbonilación oxidativa, que no es una reacción de equilibrio. El equilibrio de una reacción de equilibrio que utiliza dióxido de carbono como materia prima está termodinámicamente desplazado hacia el sistema original. Por lo tanto, el método que utiliza una reacción de equilibrio presenta el problema de que, para producir un éster carbónico con un rendimiento elevado, es necesario que el éster carbónico y el agua obtenidos como productos se extraigan del sistema de reacción. Además, también presenta el problema de que el agua que se forma descompone el catalizador, lo que no sólo obstaculiza la reacción, sino que obliga a que el número de conversiones del catalizador (es decir, el número de ciclos de regeneración y reutilización) sea únicamente de 2 ó 3. Para resolver este problema, se han propuesto diversos procedimientos para eliminar el agua (que es un producto) mediante la utilización de un agente deshidratante.

Por ejemplo, se ha propuesto un procedimiento en el que se hacen reaccionar un alcohol y dióxido de carbono en presencia de un alcóxido metálico como catalizador, obteniéndose un éster carbónico y agua, en el que se utiliza una gran cantidad de dicitclohexilcarbodiimida (DCC) (que es un agente deshidratante orgánico costoso) o una sustancia similar como agente deshidratante (véase Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 60, 687-692 (1995)). Dicho procedimiento presenta el problema de que el agente deshidratante no se puede regenerar después de su utilización, lo que da lugar a la aparición de una gran cantidad de residuos derivados del agente deshidratante.

Se conoce un método para producir un éster carbónico en el que se utiliza un ortoéster de ácido carboxílico como agente deshidratante orgánico (véase la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública sin examinar Hei 11-35521). (En la descripción de dicha patente, se dice: "se hace reaccionar un ortoéster de ácido carboxílico con dióxido de carbono" y "se hace reaccionar un acetal con dióxido de carbono". Sin embargo, como resultado de estudios recientes en la técnica, habitualmente se supone que la ruta de reacción es la siguiente. "Se hacen reaccionar un alcohol y dióxido de carbono para obtener un éster carbónico y agua. Una parte del agua se hace reaccionar con un ortoéster de ácido carboxílico. El resto del agua se hace reaccionar con acetal.") Este procedimiento presenta los problemas de que se utiliza un ortoéster de ácido carboxílico (que es un compuesto costoso) como agente deshidratante y de que se sabe que se obtiene acetato de metilo como subproducto (véase "Kagaku Sochi (Chemical Equipment)", vol. 41, no. 2, 52-54 (1999)). Por lo tanto, este procedimiento es tan defectuoso como el anteriormente mencionado.

Además, se ha propuesto un procedimiento en el que se utiliza una gran cantidad de un compuesto acetal como agente deshidratante orgánico (véase la patente alemana 4310109). También hay un documento de patente en el que se describe la reacción entre un acetal y dióxido de carbono utilizando como catalizador un alcóxido metálico u óxido de dibutilestaño (véase la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública sin examinar 2001-31629). (Con respecto a la reacción descrita en este último documento, como resultado de estudios recientes en la técnica, habitualmente se supone que la ruta de reacción es la siguiente. "Se hacen reaccionar un alcohol y dióxido de carbono para obtener un éster carbónico y agua. A continuación, el agua se hace reaccionar con un acetal.") Sin embargo, estos documentos de patente no dan a conocer ni proponen ningún procedimiento para preparar un compuesto acetal con un rendimiento elevado sin la formación de residuo. Además, los procedimientos descritos en estos documentos de patente tienen el problema de que, cuando se utiliza un compuesto acetal como agente deshidratante, se forman grandes cantidades de subproductos como residuos, tales como una cetona y un aldehído.

Los efectos perseguidos por los procedimientos que utilizan un agente deshidratante orgánico son mejorar el número de conversiones del catalizador. Sin embargo, el agente deshidratante orgánico se consume en una cantidad estequiométrica de acuerdo con la formación del éster carbónico (y de agua como subproducto), por lo que se consume en gran cantidad, formándose por ello una gran cantidad de un producto de degradación del mismo. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo una etapa adicional de regeneración de una gran cantidad de agente deshidratante orgánico degradado. Además, a pesar de la utilización de dicho agente deshidratante orgánico, continúa existiendo la posibilidad de que se produzca la desactivación del catalizador. La razón es la siguiente. En el procedimiento convencional para preparar un éster carbónico mediante la reacción de equilibrio de la fórmula mencionada anteriormente (3), el dióxido de carbono se encuentra en un estado supercrítico y, por lo tanto, la reacción se lleva a cabo en dióxido de carbono supercrítico. En general, en el dióxido de carbono supercrítico, el catalizador exhibe una solubilidad baja y es probable que sus partículas se aglomeren. Por lo tanto, existe el problema de que, cuando se utiliza un compuesto organoestánico (que es susceptible de sufrir polimerización) como catalizador en dióxido de carbono supercrítico, es probable que dicho compuesto organoestánico catalizador se desactive debido a su polimerización.

También se ha propuesto un método que utiliza un agente deshidratante sólido (véase Applied Catalysts, vol. 142, L1-L3 (1996)). Sin embargo, dicho método presenta el problema de que el agente deshidratante sólido no se puede regenerar, por lo que se forma una gran cantidad de residuos.

También se conoce un procedimiento en el que se hacen reaccionar un alcohol (metanol) y dióxido de carbono en presencia de un óxido metálico (óxido de dibutilestaño), con lo que se obtiene una mezcla de reacción, y dicha mezcla de reacción se enfría y se introduce en una columna empacitada que contiene un agente deshidratante sólido, de modo que el equilibrio se va desplazando progresivamente hacia el éster carbónico mientras tiene lugar la deshidratación, obteniéndose un éster carbónico (véase la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública sin examinar 2001-247519). Dicho procedimiento se basa en una técnica en la que se combina una técnica convencional de utilización de un agente deshidratante con el fenómeno conocido consistente en que la capacidad de adsorción de agua de un agente deshidratante convencional (tal como un tamiz molecular) depende de la temperatura. Un agente deshidratante (tal como un tamiz molecular) muestra una menor capacidad de adsorción de agua a temperaturas elevadas que a temperaturas bajas. Por lo tanto, para eliminar trazas de agua (subproducto) de una mezcla de reacción que contiene una cantidad claramente en exceso de un alcohol de bajo peso molecular utilizado como disolvente, es necesario enfriar la mezcla de reacción en la que se alcanza el equilibrio en condiciones de temperatura y presión elevadas, antes de introducir la mezcla de reacción en una columna empacitada que contiene un agente deshidratante sólido. Además, para hacer aumentar la conversión del alcohol utilizado como materia prima, es necesario que la mezcla de reacción que se ha enfriado y deshidratado en la columna empacitada se devuelva a las condiciones de temperatura y presión elevadas necesarias para la reacción. Por lo tanto, este procedimiento presenta los problemas de que es necesario consumir una cantidad muy elevada de energía para enfriar y calentar y de que se necesita una gran cantidad de agente deshidratante sólido. Este procedimiento es ampliamente utilizado para la producción de un éster alifático con una constante de equilibrio relativamente grande. Sin embargo, en la producción de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol, en la que el equilibrio de la reacción está mayoritariamente desplazado hacia el sistema original, este procedimiento no se puede utilizar convenientemente porque plantea un grave problema: es necesario repetir la operación mencionada anteriormente, que requiere un consumo muy elevado de energía para enfriar y calentar. Además, para regenerar el agente deshidratante degradado que ha adsorbido agua hasta saturación, generalmente resulta necesario calcinar el agente deshidratante degradado a varios cientos de °C, lo que hace que este procedimiento sea comercialmente desventajoso. Además, en este procedimiento sólo uno de los dos productos (el agua) de la reacción de equilibrio se elimina y, por lo tanto, el mismo presenta el problema de que, cuando la reacción de equilibrio progresa y hace aumentar la concentración de éster carbónico del sistema de reacción, es improbable que la reacción progrese más allá, es decir que dicho procedimiento continúa presentando la restricción propia de una reacción de equilibrio. Además, el óxido de dibutilestaño, que se utiliza como catalizador en este procedimiento, presenta una solubilidad extremadamente pobre en metanol y, por lo tanto, casi todo el catalizador de óxido de dibutilestaño permanece en estado sólido en la mezcla de reacción. En consecuencia, cuando la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente en una etapa de enfriamiento, se convierte en una suspensión blanca, lo que provoca el problema de que, en una etapa de deshidratación posterior llevada a cabo utilizando una columna empacitada que contiene un agente deshidratante, la suspensión provoca la obturación de la misma.

En general, es bien conocido en el ámbito de las reacciones de síntesis orgánica un procedimiento de deshidratación en el que el agua se extrae por destilación. Sin embargo, en el ámbito de la preparación de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol, aunque en "Study Report of Asahi Glass Association for Promotion of Industrial Technology (Asahi Garasu Kogyogijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku)", vol. 33, 31-45 (1978), se afirma que "se está estudiando la deshidratación por destilación", no se han realizado estudios o similares que establezcan que se haya completado un procedimiento de deshidratación mediante destilación. La razón por la que no se ha llevado a cabo en la técnica una deshidratación mediante destilación es, por ejemplo, el hecho de que se sabe que, cuando se lleva a cabo la destilación mediante calentamiento, se produce una reacción inversa que provoca pérdida de éster carbónico (véase "Journal of the Chemical Society of Japan (Nippon Kagaku Kaishi)", no. 10, 1789-1794 (1975)). Se puede pensar en llevar a cabo la destilación a presión reducida para disminuir la

temperatura de calentamiento durante la misma. Sin embargo, en el ámbito del diseño de instalaciones de destilación, es comúnmente sabido que es difícil eliminar completamente una traza de agua por simple destilación de un disolvente que presenta un grupo hidrófilo, tal como un alcohol. Por lo tanto, como procedimientos de deshidratación, no se conoce otro procedimiento que los que utilizan una gran cantidad de agente deshidratante orgánico o una gran cantidad de agente deshidratante sólido. Es decir, todos los procedimientos de deshidratación conocidos presentan el problema de que se producen una gran cantidad de residuos o de que resulta inevitable un elevado consumo de energía.

Se ha publicado un estudio que menciona la separación por destilación de un éster carbónico a partir de una mezcla de reacción que contiene un alcóxido metálico, en el que la mezcla de reacción se obtiene por reacción de dióxido de carbono y un alcohol en presencia de un catalizador de alcóxido metálico; sin embargo, en la técnica se conoce el hecho de que, cuando se utiliza un catalizador de alcóxido metálico, la separación por destilación provoca una reacción inversa que hace difícil recuperar el éster carbónico mediante separación por destilación (véase "Journal of the Chemical Society of Japan (Nippon Kagaku Kaishi)", no. 10, 1789-1794 (1975)). Particularmente, no se conoce ningún procedimiento por el que un éster carbónico que tiene un punto de ebullición elevado se pueda separar con un rendimiento elevado a partir de una mezcla de reacción que contiene un alcóxido metálico.

Los alcóxidos metálicos son tan inestables que son susceptibles de sufrir desactivación debido a la humedad del aire. Por lo tanto, el manejo de un alcóxido metálico requiere un cuidado estricto. Por esta razón, no se ha utilizado ninguna técnica convencional con un catalizador de alcóxido metálico en la producción comercial de un éster carbónico. Un catalizador de alcóxido metálico es un compuesto costoso y no se conoce ninguna técnica para regenerar un catalizador de alcóxido metálico desactivado.

Se ha propuesto un procedimiento para preparar un éster carbónico utilizando un dialcóxido de dibutilestaño como catalizador, en el que, durante la reacción, el catalizador se forma a partir de óxido de dibutilestaño (que es estable frente a la humedad) añadido al sistema de reacción (véase la patente japonesa 3128576). Este método presenta el problema de que, a pesar de que el óxido de dibutilestaño que se carga en el sistema de reacción es estable, el mismo se convierte, durante la reacción, en un dialcóxido de dibutilestaño, que es inestable. En consecuencia, este procedimiento no puede resolver el problema mencionado anteriormente con respecto a la inestabilidad de un catalizador de alcóxido metálico. Además, para la conversión del óxido de dibutilestaño en un dialcóxido de dibutilestaño en un sistema de reacción, el mismo tiene que ser sometido a condiciones de temperatura y presión elevadas. La razón es la siguiente. Cuando se forma un alcóxido a partir de óxido de dibutilestaño, se genera agua, y la misma tiene que consumirse por hidrólisis de un acetal. Sin embargo, el estaño presenta una acidez muy débil, por lo que son necesarias condiciones de temperatura y presión elevadas para catalizar la hidrólisis anteriormente mencionada de un acetal.

Así, en los procedimientos convencionales para preparar un éster carbónico utilizando un alcóxido metálico, dióxido de carbono y un alcohol, cuando el alcóxido metálico (que es costoso) ha perdido su actividad catalítica debido a hidrólisis o similar, no existe ningún modo de regenerarlo y reutilizarlo de forma fácil y eficaz. En consecuencia, los procedimientos convencionales para la preparación de un éster carbónico presentan la desventaja de que es necesario utilizar una gran cantidad de agente deshidratante orgánico o de agente deshidratante sólido en combinación con una pequeña cantidad de un alcóxido metálico.

Tal como se ha descrito anteriormente, los procedimientos según la técnica anterior para preparar un éster carbónico tienen muchos problemas y, por lo tanto, no han sido objeto de un uso práctico.

En YAMAZAKI, NOBORU Y OTROS: "Polymers derived from carbon dioxide and carbonates", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, 18(4), 249-52 CODEN: IEPR6; ISSN: 0019-7890, 1979, XP002365131 se da a conocer una reacción para la preparación de un carbonato a partir de dióxido de carbono y alcohol utilizando un catalizador de estaño.

#### CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En esta situación, los presentes inventores han llevado a cabo extensos y detallados estudios con el fin de resolver los problemas mencionados de la técnica anterior. De este modo, se ha puesto de manifiesto inesperadamente que se puede producir un éster carbónico con un rendimiento elevado a través de un procedimiento que utiliza una ruta de reacción en la que se utiliza un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono en una cantidad elevada como precursor del éster carbónico, pero no como catalizador, y en el que dicho compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono a fin de formar un aducto, seguido de una reacción de descomposición térmica del mismo a fin de obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico. Además, los presentes inventores también han puesto de manifiesto que, mediante la realización de una operación posterior en la que se separa el éster carbónico procedente de la mezcla de reacción a fin de obtener un líquido residual, seguido por la reacción de dicho líquido residual con un alcohol, se puede formar un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y agua, pudiéndose separar fácilmente el agua del compuesto organometálico por destilación o similar. El compuesto organometálico obtenido se puede recuperar y

reciclar en la ruta de reacción mencionada anteriormente para preparar un éster carbónico. Sobre la base de estos hallazgos, se ha completado la presente invención.

5 En consecuencia, un objetivo principal de la presente invención es dar a conocer un procedimiento por el que se puede llevar a cabo una producción comercial de un éster carbónico con un rendimiento elevado en régimen continuo y repetidamente tantas veces como se desee, sin la aparición de ningún residuo derivado del catalizador y sin necesidad de utilizar una gran cantidad de agente deshidratante.

10 Los objetivos, características y ventajas anteriores y otros de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, desarrollada haciendo referencia a los dibujos y reivindicaciones adjuntos.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

En los dibujos:

15 la figura 1 es el espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi utilizado en la etapa (1) de la reacción del ejemplo 1;

20 la figura 2 es el espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto organometálico obtenido justo después de la etapa (2) del ciclo 26 de la reacción del ejemplo 2;

la figura 3 es el espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto organometálico obtenido justo después de la etapa (3) del ciclo 26 de la reacción del ejemplo 2;

25 la figura 4 es el espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi utilizado en la etapa (1) de la reacción del ejemplo 3; y

30 la figura 5 es el espectro de RMN de <sup>119</sup>Sn del compuesto organometálico obtenido justo después de la etapa (1) de la reacción del ejemplo 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención, se da a conocer un procedimiento para preparar un éster carbónico, que comprende:

35 1. Un procedimiento para preparar un éster carbónico, que comprende:

(1) llevar a cabo una reacción entre un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono para obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado por la reacción,

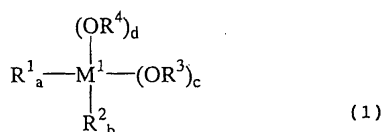
40 utilizándose dicho compuesto organometálico en una cantidad comprendida entre 1/50 y 1 vez la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de dicho dióxido de carbono,

45 (2) separar dicho éster carbónico de dicha mezcla de reacción para obtener un líquido residual, y

(3) hacer reaccionar dicho líquido residual con un primer alcohol a fin de obtener la formación, como mínimo, de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y la formación de agua, y eliminar dicha agua de dicho, como mínimo, un compuesto organometálico, en el que dicho, como mínimo, un compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se recupera para su reciclaje hacia la etapa (1),

50 en el que dicho compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:

un compuesto organometálico representado por la fórmula (1):



55 en el que:

M<sup>1</sup> representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

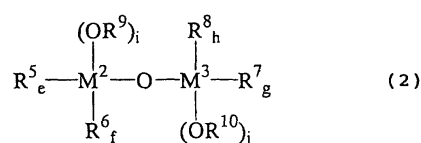
60

5 cada  $R^1$  y  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

10 cada  $R^3$  y  $R^4$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ ; y

15 cada uno de entre a y b es un entero comprendido entre 0 y 2,  $a + b =$  de 0 a 2, cada uno de entre c y d es un entero comprendido entre 0 y 4, y  $a + b + c + d = 4$ ; y

un compuesto organometálico representado por la fórmula (2):



en el que:

20 cada uno de entre  $M^2$  y  $M^3$  representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

25 cada  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

30 cada  $R^9$  y  $R^{10}$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ ; y

35  $e + f =$  de 0 a 2,  $g + h =$  de 0 a 2, cada uno de entre i y j es independientemente un entero comprendido entre 1 y 3,  $e + f + i = 3$ , y  $g + h + j = 3$ .

2. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha reacción de la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura de 20°C o mayor.

3. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha reacción de la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un segundo alcohol, que es idéntico o distinto al mencionado primer alcohol utilizado en la etapa (3).

4. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha separación de dicho éster carbónico, llevada a cabo en la etapa (2), se realiza en presencia de un tercer alcohol, que es idéntico o distinto al mencionado primer alcohol utilizado en la etapa (3).

5. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha separación de dicho éster carbónico, llevada a cabo en la etapa (2), se lleva a cabo, como mínimo, mediante un método de separación seleccionado entre el grupo constituido por destilación, extracción y filtración.

6. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha eliminación de dicha agua en la etapa (3) se lleva a cabo mediante separación por membrana.

7. El procedimiento, según el punto 6, en el que dicha separación por membrana es pervaporación.

8. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicha eliminación de dicha agua en la etapa (3) se lleva a cabo por destilación.

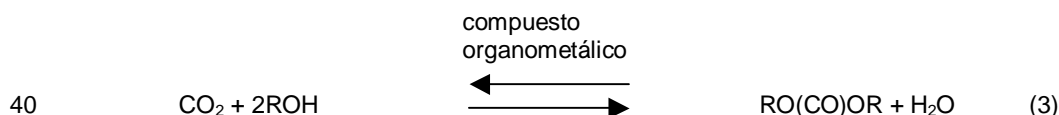
9. El procedimiento, según el punto 1, en el que dicho primer alcohol utilizado en la etapa (3) es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo constituido por un alcohol alquílico que presenta un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un alcohol cicloalquílico que presenta un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un alcohol alquenoílico

que presenta un grupo alqueno  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, y un alcohol aralquílico que presenta un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ .

- 5 10. El procedimiento, según el punto 9, en el que cada uno de entre dicho alcohol alquílico, dicho alcohol cicloalquílico, dicho alcohol alquenoílico y dicho alcohol aralquílico tiene un punto de ebullición más elevado que el punto de ebullición del agua.
- 10 11. El procedimiento, según el punto 10, en el que dicho alcohol alquílico comprende, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo constituido por alcohol n-butílico, alcohol isobutílico y un alcohol alquílico que presenta un grupo alquilo  $C_5-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, y en el que dicho alcohol alquenoílico presenta un grupo alqueno  $C_4-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada.
- 15 12. El procedimiento, según el punto 1, en el que cada uno de entre  $R^3$  y  $R^4$  en la fórmula (1) y de  $R^9$  y  $R^{10}$  en la fórmula (2) representa independientemente un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo alquilo  $C_5-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo alqueno  $C_4-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada.
- 20 13. El procedimiento, según uno de los puntos 1 a 12, en el que, en la etapa (1), dicho compuesto organometálico se utiliza, como mínimo, en una forma seleccionada entre el grupo constituido por una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.
- 25 14. El procedimiento, según uno de los puntos 1 a 13, en el que  $M^1$  en la fórmula (1) y cada  $M^2$  y  $M^3$  en la fórmula (2) representan un átomo de estaño.
- 30 15. El procedimiento, según cualquiera de los puntos 1 a 14, que comprende además, tras la etapa (3), una etapa (4) en la que dicho, como mínimo, un compuesto organometálico recuperado en la etapa (3) se recicla a la etapa (1), seguido por la repetición una o más veces de una secuencia de etapas (1) a (4).
- 30 16. El procedimiento, según el punto 15, en el que dicho compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) se obtiene a partir de un óxido organoestánnico y un alcohol.

A continuación, la presente invención se describe detalladamente.

- 35 Tal como se ha descrito anteriormente, los procedimientos convencionales para preparar un éster carbónico utilizan una reacción de equilibrio representada por la siguiente fórmula (3):



(R representa un grupo hidrocarburo insaturado o saturado)

- 45 Es decir, como procedimientos convencionales se pueden mencionar un procedimiento en el que se utiliza un agente deshidratante para una mezcla de reacción que contiene el sistema de reacción de equilibrio (representado por la fórmula (3) anterior), en el que dicho sistema de reacción de equilibrio contiene un sistema de productos que comprende un éster carbónico y agua; y un procedimiento en el que la mezcla de reacción que contiene el sistema de reacción de equilibrio mencionado anteriormente se enfría y se somete a un tratamiento de deshidratación en el que la mezcla de reacción se introduce en una columna empaquetada que contiene un agente deshidratante sólido,
- 50 y se hace circular a través de dicha columna empaquetada con el fin de deshidratar progresivamente el sistema de reacción de equilibrio para evitar la reacción de descomposición del catalizador y acumular el éster carbónico que se forma en una cantidad de traza.

- 55 Por otro lado, el concepto técnico del procedimiento según la presente invención es completamente diferente del concepto técnico de los procedimientos convencionales.

El procedimiento según la presente invención se caracteriza porque:

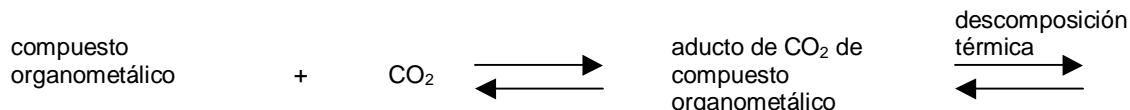
- 60 se utiliza una ruta de reacción en la que un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono se utiliza en gran cantidad como precursor de un éster carbónico, pero no como catalizador, y el compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono a fin de formar un aducto, seguido de una reacción de descomposición térmica del mismo a fin de obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico (etapa (1)),
- 65 la etapa (1) va seguida de una operación en la que el éster carbónico se separa de la mezcla de reacción para obtener un líquido residual (etapa (2)), y



la etapa (2) va seguida de una reacción del líquido residual con un alcohol para obtener una mezcla de reacción que comprende un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y agua, seguido de la eliminación del agua de la mezcla de reacción por destilación o similar, obteniéndose de este modo el compuesto organometálico, con lo que se recupera el compuesto organometálico obtenido (etapa (3)),

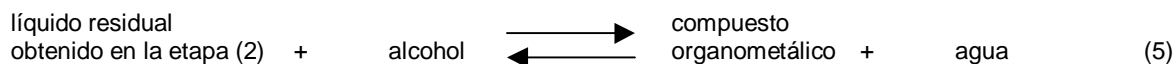
seguido por el reciclado del mismo a la etapa (1) para obtener un éster carbónico.

La reacción de la etapa (1) del procedimiento según la presente invención está representada por la fórmula (4) indicada a continuación. La reacción de la etapa (3) del procedimiento según la presente invención está representada por la fórmula (5) indicada a continuación.



éster carbónico + otros productos de descomposición térmica

(4)



De este modo, el procedimiento según la presente invención es un procedimiento en el que se utiliza un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono principalmente como precursor de un éster carbónico, y en el que dicho compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono para formar un aducto, seguido de una reacción de descomposición térmica del mismo para obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico, con lo que éste se separa de la mezcla de reacción y se obtiene un líquido residual, seguido de una operación en la que se hace reaccionar dicho líquido residual (que contiene un compuesto organometálico metamórfico formado por la reacción de descomposición térmica del aducto) con un alcohol a fin de regenerar el compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono. El compuesto organometálico regenerado se recupera y se recicla a la etapa de preparación del éster carbónico, y el ciclo de estas etapas se repite a fin de obtener un éster carbónico en una cantidad deseada.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) del procedimiento según la presente invención puede contener o no una parte residual del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en la etapa (1). Además, el líquido residual obtenido en la etapa (2) del procedimiento según la presente invención puede contener o no una parte residual del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en la etapa (1). En cualquier caso, el compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono se regenera (resintetiza) antes de la compleción de la etapa (3).

En los procedimientos convencionales que utilizan la reacción de equilibrio de la fórmula (3) anterior, toda la reacción se mantiene en condiciones de equilibrio. Por el contrario, en el procedimiento según la presente invención, la reacción de equilibrio de la fórmula (3) anterior se puede dividir eficazmente en reacciones consecutivas fáciles de controlar, haciendo posible la obtención eficaz de un éster carbónico mientras se separan dicho éster carbónico y el agua en el sistema de reacción. En concreto, en la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en ausencia de agua. En la etapa (2) del procedimiento según la presente invención, se puede evitar la reacción inversa del éster carbónico y otros productos de descomposición térmica mediante la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción. En la etapa (3) del procedimiento según la presente invención, después de la regeneración del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono, el compuesto organometálico se puede recuperar mediante la eliminación del agua. Además, en cada etapa del procedimiento según la presente invención, las condiciones de operación se pueden optimizar fácilmente utilizando apropiadamente técnicas convencionales de síntesis química, tales como refrigeración, calentamiento, agitación, aplicación de presión y descompresión.

Como ejemplo de compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, se puede mencionar un compuesto organometálico que presenta un grupo alcoxi. Resulta preferente que el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) comprenda, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:

un compuesto organometálico representado por la fórmula (1):

en el que:

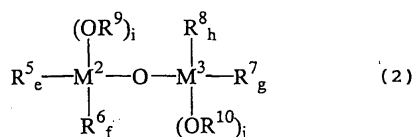
$M^1$  representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

5 cada  $R^1$  y  $R^2$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

10 cada  $R^3$  y  $R^4$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ ; y

15 cada uno de entre a y b es un entero comprendido entre 0 y 2,  $a + b =$  de 0 a 2, cada uno de entre c y d es un entero comprendido entre 0 y 4, y  $a + b + c + d = 4$ ; y

un compuesto organometálico representado por la fórmula (2):



20 en el que:

25 cada uno de entre  $M^2$  y  $M^3$  representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

30 cada  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

35 cada  $R^9$  y  $R^{10}$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alquenoilo  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo y alquilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ ; y

40  $e + f =$  de 0 a 2,  $g + h =$  de 0 a 2, cada uno de entre i y j es independientemente un entero comprendido entre 1 y 3,  $e + f + i = 3$ , y  $g + h + j = 3$ .

La tabla periódica mencionada en el presente documento es la prescrita en el sistema de nomenclatura IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) de 1989.

El compuesto organometálico mencionado anteriormente se utiliza, como mínimo, en una forma seleccionada entre el grupo que consiste en una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.

45 Cada  $M^1$  de la fórmula (1) y cada  $M^2$  y  $M^3$  de la fórmula (2) representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio. Resulta preferente que cada  $M^1$ ,  $M^2$  y  $M^3$  sea un átomo metálico seleccionado entre el grupo formado por un átomo de titanio, un átomo de estaño y un átomo de zirconio. Desde el punto de vista de la solubilidad y la reactividad con un alcohol, resulta más preferente que cada  $M^1$ ,  $M^2$  y  $M^3$  sea un átomo de estaño.

50 Los ejemplos de  $R^1$  y  $R^2$  en la fórmula (1) y de  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  en la fórmula (2) incluyen grupos hidrocarburos alifáticos  $C_1-C_{12}$  y grupos hidrocarburos alicíclicos  $C_5-C_{12}$ , tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo 2-butenilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclohexilo y un grupo ciclohexenilo; grupos aralquilo  $C_7-C_{20}$ , tales como un grupo bencilo y un grupo feniletilo; y grupos arilo  $C_6-C_{20}$ , tales como un grupo fenilo, un grupo toliilo y un grupo naftilo.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  no se limitan a estos ejemplos. Entre los grupos mencionados anteriormente, los grupos alquilo inferiores resultan preferentes y los grupos alquilo  $C_1-C_4$  de cadena lineal o ramificada resultan más preferentes. Los grupos que tienen más átomos de carbono que los mencionados anteriormente se pueden utilizar como  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ ; sin embargo, cuando se utilizan dichos grupos con un número mayor de átomos de carbono, es posible que la fluidez del

compuesto organometálico y/o la productividad del éster carbónico sean bajas. Los ejemplos de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la fórmula (1) y de R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> en la fórmula (2) incluyen grupos hidrocarburos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y grupos hidrocarburos alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo 2-butenilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclohexilo y un grupo ciclohexenilo, un grupo metoxietilo y un grupo etoximetilo; y grupos aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, tales como un grupo bencilo y un grupo feniletilo; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> no se limitan a estos ejemplos.

Los ejemplos de compuestos organometálicos representados por la fórmula (1) anterior incluyen tetrametoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetrapropiloxiestaño, tetrapentiloxiestaño, tetrahexiloxiestaño, tetrakis(2-etil-1-hexiloxi)estaño, dimetoxidietoxiestaño, titanato de tetrametilo, titanato de tetraetilo, titanato de tetrapropilo, titanato de tetraisopropilo, dimetóxido de dimetilestaño, dietóxido de dimetilestaño, 2-etil-1-hexiloximetoxidimetilestaño, dipropóxido de dimetilestaño, dibutóxido de dimetilestaño, bis(2-etil-1-butóxido) de dimetilestaño, dipentilóxido de dimetilestaño, dihexilóxido de dimetilestaño, dicitclohexilóxido de dimetilestaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de dimetilestaño, dipropenilóxido de dimetilestaño, dibencilóxido de dimetilestaño, dimetóxido de metilbutilestaño, dietóxido de metilbutilestaño, 2-etil-1-hexiloximetoximetilbutilestaño, dipropóxido de metilbutilestaño, dibutóxido de metilbutilestaño, bis(2-etil-1-butóxido) de metilbutilestaño, dipentilóxido de metilbutilestaño, dihexilóxido de metilbutilestaño, dicitclohexilóxido de metilbutilestaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de metilbutilestaño, dipropenilóxido de metilbutilestaño, dibencilóxido de metilbutilestaño, dimetóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dietóxido de metil(2-etilhexil)estaño, 2-etil-1-hexiloximetoximetil (2-etilhexil)estaño, dipropóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dibutóxido de metil(2-etilhexil)estaño, bis(2-etil-1-butóxido) de metil(2-etilhexil)estaño, dipentilóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dihexilóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dicitclohexilóxido de metil(2-etilhexil)estaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de metil(2-etilhexil)estaño, dipropenilóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dibencilóxido de metil(2-etilhexil)estaño, dimetóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dietóxido de butil(2-etilhexil)estaño, 2-etil-1-hexiloximetoxi butil(2-etilhexil)estaño, dipropóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dibutóxido de butil(2-etilhexil)estaño, bis(2-etil-1-butóxido) de butil(2-etilhexil)estaño, dipentilóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dihexilóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dicitclohexilóxido de butil(2-etilhexil)estaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de butil(2-etilhexil)estaño, dipropenilóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dibencilóxido de butil(2-etilhexil)estaño, dimetóxido de di(n-butil)estaño, dietóxido de di(n-butilestaño), 2-etil-1-hexiloximetoxi-di(n-butil)estaño, dipropóxido de di(n-butilestaño), dibutóxido de di(n-butil)estaño, bis(2-etil-1-butóxido) de di(n-butil)estaño, dipentilóxido de di(n-butil)estaño, dihexilóxido de di(n-butil)estaño, dicitclohexilóxido de di(n-butil)estaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de di(n-butil)estaño, dipropenilóxido de di(n-butil)estaño, dibencilóxido de di(n-butil)estaño, dimetóxido de di(t-butil)estaño, dietóxido de di(t-butil)estaño, dipropóxido de di(t-butil)estaño, dibutóxido de di(t-butil)estaño, dipentilóxido de di(t-butil)estaño, dihexilóxido de di(t-butil)estaño, dicitclohexilóxido de di(t-butil)estaño, dipropenilóxido de di(t-butil)estaño, dimetóxido de difenilestaño, dietóxido de difenilestaño, dipropóxido de difenilestaño, dibutóxido de difenilestaño, bis(2-etil-1-butóxido) de difenilestaño, dipentilóxido de difenilestaño, dihexilóxido de difenilestaño, bis(2-etil-1-hexilóxido) de difenilestaño, dicitclohexilóxido de difenilestaño, dipropenilóxido de difenilestaño y dibencilóxido de difenilestaño.

Los ejemplos de compuestos organometálicos representados por la fórmula (2) anterior incluyen alcoxi diestannoxanos y aralquiloxi diestannoxanos, tales como 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dimetoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dibutoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-1-hexiloxi) diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dietoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dipropoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dipentiloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dihexiloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-1-hexiloxi) diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dicitclohexiloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dibenciloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dimetoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dietoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dibutoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-bis(2-etil-1-hexiloxi) diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dipropoxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dipentiloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dihexiloxi diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-bis(2-etil-1-hexiloxi) diestannoxano y 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dicitclohexiloxi diestannoxano.

Los compuestos organometálicos mencionados anteriormente se pueden utilizar individualmente o combinados. Además, se pueden utilizar compuestos organometálicos distintos de los mencionados anteriormente en combinación con los mencionados anteriormente. Como compuesto organometálico, se pueden utilizar los compuestos organometálicos comercialmente disponibles. Alternativamente, los compuestos organometálicos representados por la fórmula (1) anterior se pueden obtener por un procedimiento convencional (por ejemplo, el método descrito en la patente holandesa 6612421), en el que se mezclan óxido de dibutilestaño, un alcohol con cuatro o más átomos de carbono y un disolvente que presenta azeotropía con el agua, a fin de llevar a cabo una reacción, y el producto resultante se somete a destilación, obteniéndose una fracción que contiene un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) anterior. El documento de patente mencionado anteriormente (es decir, la patente holandesa 6612421) describe el hecho de que este método no se puede utilizar para la obtención de un compuesto organometálico con un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y de que se puede obtener un compuesto organometálico con un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> a partir de cloruro de dibutilestaño y alcoholato de sodio. Por otra parte, como resultado de los estudios llevados a cabo por los presentes inventores, se ha puesto de manifiesto que, utilizando el procedimiento descrito en la solicitud de patente japonesa 2001-396537 y la solicitud de patente japonesa 2001-396545, se puede obtener un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) o (2) a partir de un óxido metálico y un alcohol. Mediante este método, se puede obtener un compuesto organometálico con

un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, tal como un grupo metoxi. Por ejemplo, se puede obtener un compuesto organometálico con un grupo metoxi a partir de óxido de dibutilestaño, metanol y hexano. Se conoce el hecho de que, en este caso, el metanol y el hexano forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto inesperadamente que, por este método, la extracción del agua se puede llevar a cabo a pesar de que la mezcla de metanol/hexano tiene un punto de ebullición inferior al del agua. Sobre la base de este descubrimiento, los presentes inventores han desarrollado un método para preparar un compuesto organometálico a partir de un alcohol que tiene un punto de ebullición inferior al del agua. Un compuesto organometálico obtenido a partir del óxido de dibutilestaño y un alcohol con un punto de ebullición inferior al del agua tiende a estar constituido principalmente por un compuesto organometálico representado por la fórmula (2). Sin embargo, cuando se desea obtener una gran cantidad de un compuesto organometálico representado por la fórmula (1), se puede conseguir sometiendo a destilación el compuesto organometálico mencionado anteriormente, comprendido principalmente por un compuesto organometálico representado por la fórmula (2), a fin de obtener una fracción que comprende un compuesto organometálico representado por la fórmula (1).

En el procedimiento según la presente invención, la eliminación del agua en la etapa (3) se puede llevar a cabo mediante cualquier método de deshidratación convencional habitualmente utilizado en la técnica. La eliminación del agua se puede realizar, por ejemplo, utilizando un agente deshidratante sólido (por ejemplo, tamices moleculares), destilación o separación por membrana. Sin embargo, cuando se desea obtener una gran cantidad de un compuesto organometálico en un período breve, resulta preferente que la eliminación del agua se lleve a cabo por destilación. Dicha destilación se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento convencional de destilación, tal como destilación a presión atmosférica, destilación en vacío, destilación a presión superior a la atmosférica, destilación de película fina o destilación extractiva. La destilación se puede realizar a una temperatura comprendida entre -20°C y el punto de ebullición del primer alcohol utilizado en la etapa (3), preferentemente entre 50°C y la temperatura de ebullición del primer alcohol utilizado en la etapa (3). Antes de la destilación, o durante la misma, se puede añadir cualquier sustancia que se desee a la mezcla de reacción.

En la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, se puede utilizar opcionalmente un segundo alcohol. (Con respecto al objetivo de utilizar un segundo alcohol, a continuación se da la correspondiente explicación.) Cuando se pretende utilizar un segundo alcohol en la etapa (1), se puede mencionar una operación en la que, antes de la etapa (1), se utiliza un alcohol para preparar un compuesto organometálico de fórmula (1) y/o un compuesto organometálico de fórmula (2), y se lleva a cabo una posterior destilación para eliminar el agua de la mezcla de reacción resultante, de tal modo que una parte del alcohol permanece en el residuo de destilación que contiene el compuesto organometálico. De este modo, se puede obtener un compuesto organometálico para su utilización en la etapa (1) en forma de mezcla del mismo con un alcohol que se puede utilizar, como mínimo, como una parte de un segundo alcohol en la etapa (1). En este caso, es posible llevar a cabo la etapa (1) sin añadir otro alcohol como segundo alcohol.

En el procedimiento según la presente invención, se utiliza un primer alcohol en la etapa (3). Además, se puede utilizar opcionalmente un segundo alcohol en la etapa (1) y se puede utilizar opcionalmente un tercer alcohol en la etapa (2). El primer, el segundo y el tercer alcoholes son idénticos o distintos. Los ejemplos de dichos alcoholes incluyen alcoholes alquílicos con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, alcoholes cicloalquílicos con un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcoholes alquénlicos con un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada y alcoholes aralquílicos con un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>. Son ejemplos específicos de estos alcoholes los alcoholes alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etil-1-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, 2-etil-1-hexanol y hexenol, alcoholes alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tales como ciclopropanol, ciclobutanol, ciclopentanol, ciclohexanol y ciclohexenol; y alcoholes aralquílicos, tales como alcohol bencílico y alcohol fenetílico. Además, como primer, segundo y tercer alcoholes, se pueden utilizar alcoholes polihídricos. Son ejemplos de alcoholes polihídricos los alcoholes polihídricos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol; los alcoholes polihídricos alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tales como ciclohexanodiol y ciclopentanodiol; y los alcoholes aralquílicos, como bencendimetanol.

Entre los alcoholes mencionados anteriormente, resultan preferentes los alcoholes monohídricos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol, 2-etil-1-butanol, pentanol, hexanol, 2-etil-1-hexanol, ciclohexanol y hexenol; y los alcoholes aralquílicos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, tales como alcohol bencílico.

Los compuestos organometálicos representados, respectivamente, por las fórmulas (1) y (2), se pueden analizar por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>119</sup>Sn (<sup>119</sup>Sn-RMN) (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.545.600). Sin embargo, en un espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN, un valor de desplazamiento químico atribuido a la estructura del compuesto organometálico representado por la fórmula (1) varía en gran medida en función, por ejemplo, del contenido de compuestos organometálicos de la muestra utilizada para el análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN y de la presencia o ausencia de un alcohol en la misma. En consecuencia, resulta preferente llevar a cabo el análisis del compuesto organometálico mediante un método en el que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN) y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (<sup>13</sup>C-RMN) se utilizan conjuntamente con la espectroscopia de <sup>119</sup>Sn-RMN. La siguiente tabla 1 muestra los datos de <sup>119</sup>Sn-RMN de

ejemplos de valores de desplazamiento químico atribuidos a la estructura de un compuesto organometálico representado por la fórmula (1), producido a partir de 2-etil-1-hexanol y óxido de dibutilestano.

Tabla 1

5 Contenido de compuesto organometálico de fórmula (1) con un grupo 2-etil-1-hexiloxi en soluciones de muestra y valores de desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN obtenidos con respecto a las soluciones de muestra

Datos de $^{119}\text{Sn}$ -RMN	
Contenido de compuesto organometálico (% en peso)	Desplazamiento químico ( $\delta$ ppm)
48,0	-64,2
20,5	-19,1
11,2	-6,6
3,4	2,7

Notas: los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) son relativos al desplazamiento de tetrametilestano ( $\text{SnMe}_4$ ). El contenido de compuesto organometálico es el porcentaje en peso (% en peso) de compuesto organometálico en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

10 En el procedimiento según la presente invención, el sistema de reacción utilizado en la etapa (1) puede contener sustancias distintas de las mencionadas anteriormente. Son ejemplos de otras sustancias eficaces para realizar la etapa (1) las que funcionan como agente deshidratante en el sistema de reacción. Mediante la utilización de un agente deshidratante en la etapa (1), el sistema de reacción se puede mantener en condiciones no acuosas. Como agente deshidratante, se puede utilizar cualquier agente deshidratante convencional. Son ejemplos de agentes deshidratantes los compuestos acetales y ortoésteres, tales como el acetato de ortotrimetilo. Se pueden utilizar como agentes deshidratantes otros agentes deshidratantes orgánicos, como la dicitohexilcarbodiimida. Además, se pueden utilizar agentes deshidratantes sólidos como agentes deshidratantes, tales como tamices moleculares. Cuando se utiliza un agente deshidratante sólido, resulta preferente que el mismo se elimine del sistema de reacción antes de llevar a cabo la etapa (3).

En la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, la utilización de un segundo alcohol es opcional. Con respecto a la cantidad de segundo alcohol utilizado en la etapa (1), cuando se utiliza un alcohol con un grupo orgánico idéntico al grupo alcoxi o aralcoxi del compuesto organometálico como segundo alcohol, desde el punto de vista de la mejora de la pureza del éster carbónico obtenido, resulta preferente que dicho segundo alcohol se utilice en una cantidad que es entre 1 y 100.000 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico. Por otra parte, cuando se utiliza un alcohol con un grupo orgánico diferente del grupo alcoxi o aralcoxi del compuesto organometálico como segundo alcohol, o cuando el compuesto organometálico representado por la fórmula (2) se utiliza solo, la cantidad de segundo alcohol es preferentemente entre 2 y 1.000 veces la cantidad estequiométrica, más preferentemente entre 10 y 1.000 veces la cantidad estequiométrica, en relación con la cantidad de compuesto organometálico. En la etapa (1), cuando se utiliza un alcohol con un grupo orgánico diferente del compuesto organometálico como segundo alcohol, se obtiene un éster carbónico asimétrico. Tal como se menciona a continuación, cuando se utiliza un segundo alcohol en la etapa (1), especialmente si el compuesto organometálico representado por la fórmula (2) se utiliza solo, el rendimiento del éster carbónico aumenta mucho. La cantidad preferente de segundo alcohol mencionada anteriormente, cuando el compuesto organometálico representado por la fórmula (2) se utiliza solo, se determina desde este punto de vista.

Si la etapa (3) va seguida por la etapa (4) (para el reciclaje del compuesto organometálico recuperado en la etapa (3) hacia la etapa (1)) y la etapa (1), antes de la etapa (1) se puede añadir un segundo alcohol al sistema de reacción a fin de que la cantidad de segundo alcohol esté comprendida dentro del intervalo preferente mencionado anteriormente. Alternativamente, si la etapa (3) va seguida por la etapa (4) y la etapa (1), antes de la etapa (1) se puede eliminar un alcohol del sistema de reacción.

Con respecto a cada etapa del procedimiento según la presente invención, a continuación se dan explicaciones detalladas.

La etapa (1) del procedimiento según la presente invención incluye una ruta de reacción en la que se forma un aducto de dióxido de carbono de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono, y dicho aducto se descompone térmicamente para obtener un éster carbónico. Es decir, en la ruta de reacción de la etapa (1), se enlaza dióxido de carbono por adición a un compuesto organometálico a fin de formar un aducto, el cual se descompone térmicamente. A diferencia de los procedimientos convencionales, la etapa (1) del procedimiento según la presente invención se caracteriza porque se hace reaccionar un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono con una pequeña cantidad estequiométrica de dióxido de carbono. En los procedimientos convencionales, se hace reaccionar el dióxido de carbono a presión elevada con un alcohol en presencia de una pequeña cantidad de catalizador metálico. Como ejemplo de un procedimiento convencional de este tipo, se puede mencionar un procedimiento en el que se hace reaccionar dióxido de carbono con metanol en

5 presencia de dimetóxido de dibutilestaño (véase Polyhedron, 19, páginas 573-576 (2000)). En el procedimiento convencional que se describe en dicha referencia, se hace reaccionar dióxido de carbono a una presión de aproximadamente 30 MPa con metanol a 180°C en presencia de varios milimoles de dimetóxido de dibutilestaño. La cantidad exacta de dióxido de carbono utilizado en la reacción no se describe en la referencia mencionada anteriormente. Sin embargo, se considera que, aun cuando se resta la presión parcial de metanol, la cantidad de dióxido de carbono utilizado en la reacción tiene que ser, como mínimo, de 100 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono. Al alcanzarse las condiciones de presión elevada mencionadas anteriormente, el equilibrio se desplaza forzosamente hacia el éster carbónico, de modo que el mismo se puede obtener con un rendimiento mayor de lo esperado a partir de la cantidad de catalizador. Sin embargo, en la reacción de dióxido de carbono con metanol también se obtiene agua libre, lo que plantea el grave problema de que el catalizador es hidrolizado por la misma. Para resolver este problema, es necesario desarrollar un método para deshidratar el sistema de reacción. En la bibliografía citada anteriormente, se describe el hecho de que, en las condiciones de reacción mencionadas, el óxido de dibutilestaño se produce como producto de la hidrólisis del dimetóxido de dibutilestaño, y que, a pesar de que el óxido de dibutilestaño no se puede disolver en un disolvente a temperatura ambiente, el óxido de dibutilestaño está presente en forma de solución transparente en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente. Por otra parte, en el procedimiento según la presente invención, aun cuando la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente tras la finalización de la etapa (1), generalmente la mezcla de reacción se mantiene en forma de líquido. En este sentido, la reacción utilizada en el procedimiento según la presente invención difiere de la reacción utilizada en el procedimiento convencional mencionado anteriormente, en el que se utiliza una gran cantidad de dióxido de carbono. En el procedimiento convencional, el sistema de reacción tiene una elevada concentración de dióxido de carbono y, por lo tanto, la reacción se lleva a cabo necesariamente en condiciones de presión elevada. En consecuencia, cuando la mezcla de reacción que contiene el éster carbónico producido se extrae del reactor, es necesario purgar una gran cantidad de dióxido de carbono del reactor antes de extraer la mezcla de reacción. Esta necesidad plantea el problema no sólo de que se pierde una gran cantidad de dióxido de carbono, sino también de que, si se pretende reutilizar el dióxido de carbono purgado, resulta necesario represurizarlo y, en consecuencia, se consume una gran cantidad de energía en dicha represurización. Además, en el procedimiento convencional, también es probable que surja el siguiente problema. Se conoce el hecho de que, cuando el sistema de reacción presenta una concentración elevada de dióxido de carbono, la densidad de la capa gaseosa de dióxido de carbono aumenta, de modo que el mismo disuelve no sólo un disolvente y un catalizador, sino también el éster carbónico producido, formándose una mezcla de reacción comprendida por una mezcla homogénea de dióxido de carbono, el disolvente, el catalizador y el éster carbónico producido. Cuando se enfría dicha mezcla de reacción (mezcla homogénea) para obtener una mezcla de reacción líquida, la misma contiene dióxido de carbono en forma de ácido carbónico líquido. En cualquier caso, pues, resulta muy difícil separar el éster carbónico producido de la mezcla de reacción.

En la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, resulta preferente que el dióxido de carbono se utilice en una cantidad que es de 1 a 50 veces, más ventajosamente de 1 a 20 veces, la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono. Cuando la cantidad de dióxido de carbono es elevada, la reacción se convierte en una reacción de alta presión, de modo que no sólo se vuelve necesario utilizar un reactor con resistencia a las presiones elevadas, sino que además se pierde una gran cantidad de dióxido de carbono durante la purga del dióxido de carbono sin reaccionar tras la compleción de la etapa (1). En consecuencia, resulta todavía más preferente utilizar el dióxido de carbono en una cantidad que es de 1 a 10 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico. En otras palabras, en la etapa (1) resulta preferente que el compuesto organometálico se utilice en una cantidad que es de 1/50 a 1 vez, más ventajosamente de 1/20 a 1 vez, aún más ventajosamente de 1/10 a 1 vez, la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de dióxido de carbono. En la presente invención, se puede obtener fácilmente un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono poniendo en contacto dicho compuesto organometálico con dióxido de carbono. Cuando la temperatura de reacción es la temperatura ambiente (20°C), el aducto de dióxido de carbono se forma exotérmicamente poniendo en contacto el compuesto organometálico con un flujo de dióxido de carbono a presión atmosférica. En este caso, el aducto de dióxido de carbono se puede obtener con un rendimiento de casi el 100%. A medida que se eleva la temperatura de reacción, la cantidad de aducto de dióxido de carbono formado disminuye; sin embargo, incluso cuando la temperatura de reacción es elevada, la disminución de la cantidad de aducto de dióxido de carbono se puede evitar poniendo en contacto el compuesto organometálico con dióxido de carbono a presión elevada. En la etapa (1), cuando el compuesto organometálico se pone en contacto con dióxido de carbono a presión elevada, resulta difícil determinar la cantidad de aducto de dióxido de carbono formado; sin embargo, resulta preferente que la reacción del compuesto organometálico con el dióxido de carbono se lleve a cabo a la presión deseada en función de la velocidad a la que se forma el éster carbónico y de la cantidad de éster carbónico producido. Generalmente, la presión de la reacción está comprendida entre la presión atmosférica y 200 MPa. Resulta preferente que la cantidad de éster carbónico obtenido en la etapa (1) sea del 100% o menor, más ventajosamente del 50% o menor, sobre la base de la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono. La razón de esto es la siguiente. El compuesto organometálico con un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en el procedimiento según la presente invención es más susceptible a la hidrólisis que el éster carbónico producido. En consecuencia, cuando el éster carbónico se obtiene en una cantidad del 100% o menor, preferentemente del 50% o menor, sobre la base de la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad

de compuesto organometálico, el agua que probablemente hidrolizaría el éster carbónico producido no aparece, ventajosamente, en la mezcla de reacción. Por otra parte, en los procedimientos convencionales, la reacción se lleva a cabo de manera que la cantidad de éster carbónico producido es mayor del 100%, sobre la base de la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico. En consecuencia, en los procedimientos convencionales, la generación de agua libre que puede hidrolizar el éster carbónico producido plantea un grave problema. Para impedir que el éster carbónico producido se hidrolice, es necesario añadir un agente deshidratante al sistema de reacción o llevar a cabo la reacción en presencia de un agente deshidratante, seleccionándose dicho agente deshidratante entre el grupo formado por un agente deshidratante que es más susceptible a la hidrólisis que el compuesto organometálico y un agente deshidratante sólido con una elevada capacidad de adsorción de agua. Dicha utilización de un agente deshidratante es desfavorable no sólo porque se requiere una etapa compleja, sino también porque el agente deshidratante es costoso. En consecuencia, los procedimientos convencionales no se han utilizado en la práctica como procedimientos para preparar un éster carbónico a escala comercial. En cambio, en la ruta de reacción de la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, la reacción principal es una reacción de descomposición en la que un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono se descompone térmicamente a fin de obtener un éster carbónico. La reacción de descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 300°C. En la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, se puede llevar a cabo una reacción de intercambio alcohólico o una reacción de intercambio de éster junto con la reacción de descomposición mencionada anteriormente. En concreto, por ejemplo, cuando la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un segundo alcohol, tiene lugar una reacción de intercambio alcohólico entre un enlace oxígeno-carbono del segundo alcohol y un enlace oxígeno-carbono del compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono, de tal modo que se puede obtener un éster carbónico correspondiente al segundo alcohol. Alternativamente, después de la formación del éster carbónico, se puede añadir un segundo alcohol al sistema de reacción para llevar a cabo una reacción de intercambio de éster, obteniéndose otro éster carbónico correspondiente al segundo alcohol.

Con respecto a la etapa (1), a continuación se dan más detalles.

Los estudios llevados a cabo por los presentes inventores han puesto de manifiesto que, en la etapa (1), se obtiene un éster carbónico mediante la reacción entre el compuesto organometálico y el dióxido de carbono. Por lo tanto, la utilización de un segundo alcohol en la etapa (1) es opcional. Sin embargo, desde el punto de vista de la preparación de un éster carbónico con un rendimiento elevado, resulta preferente utilizar un segundo alcohol en la etapa (1). La razón de esto es la siguiente. La reacción de descomposición térmica de la etapa (1) tiene una reacción inversa. Cuando se añade un segundo alcohol al sistema de reacción, es posible que tenga lugar además otra reacción de equilibrio entre el segundo alcohol y un producto de la descomposición térmica distinto del éster carbónico, lo que mejora el rendimiento de éster carbónico. La adición de un segundo alcohol para mejorar el rendimiento de éster carbónico es especialmente eficaz cuando el compuesto organometálico se compone principalmente de un compuesto organometálico representado por la fórmula (2). Por otra parte, cuando el compuesto organometálico se compone principalmente de un compuesto organometálico representado por la fórmula (1), el equilibrio de la reacción de descomposición térmica de la etapa (1) está desplazado hacia el sistema de productos y, por lo tanto, el rendimiento de éster carbónico es considerablemente elevado, de tal modo que, en algunos casos, dicho rendimiento no se puede mejorar más mediante la adición de un segundo alcohol. Cuando el segundo alcohol contiene una gran cantidad de agua, el rendimiento de éster carbónico disminuye. Por lo tanto, resulta preferente que la cantidad de agua contenida en el segundo alcohol no sea más de 0,1 veces, más ventajosamente no más de 0,01 veces, la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico. Cuando la reacción de la etapa (1) se lleva a cabo utilizando un compuesto organometálico representado por la fórmula (1), un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico representado por la fórmula (1) se descompone térmicamente, dando lugar a un éster carbónico. Es bien conocido el hecho de que se obtiene un éster carbónico a partir de un dímero del compuesto organometálico representado por la fórmula (1) (véase ECO INDUSTRY, vol. 6, no. 6, páginas 11-18 (2001)). En el procedimiento convencional que se describe en esta referencia, se obtienen un éster carbónico y óxido de dibutilestaño a partir de un dímero del compuesto organometálico representado por la fórmula (1), siendo la cantidad de éster carbónico producida de dos moléculas por molécula de dímero del compuesto organometálico. Los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y detallados de la formación de un éster carbónico a partir de un compuesto organometálico. Como conclusión, se ha descubierto sorprendentemente que, cuando un aducto de dióxido de carbono de un dímero del compuesto organometálico representado por la fórmula (1) se descompone térmicamente, se elimina rápidamente el éster carbónico, siendo la cantidad de éster carbónico eliminada de una molécula por molécula del aducto de dióxido de carbono, de tal modo que se puede obtener un compuesto organometálico representado por la fórmula (2) y/o un aducto de dióxido de carbono del mismo. En este caso, no es necesario añadir un alcohol. La etapa (2) se puede llevar a cabo inmediatamente después de obtenerse un éster carbónico y, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto organometálico representado por la fórmula (2) y un aducto de dióxido de carbono del mismo. Alternativamente, la etapa (2) se puede llevar a cabo después de obtenerse un éster carbónico preparado a partir del compuesto organometálico obtenido representado por la fórmula (2) y/o el aducto de dióxido de carbono obtenido del mismo. Tal como se ha mencionado anteriormente, resulta preferente que el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) comprenda, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos organometálicos representados respectivamente por las fórmulas (1) y (2). Resulta más preferente que, como mínimo, una parte del compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) sea un compuesto

organometálico representado por la fórmula (1). Resulta todavía más preferente que el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) contenga el 5% molar o más de un compuesto organometálico representado por la fórmula (1), expresándose la cantidad de compuesto organometálico en términos de la cantidad de un átomo metálico contenido en el compuesto organometálico.

5 Se puede añadir un disolvente para el compuesto organometálico al sistema de reacción utilizado en la etapa (1). Generalmente, el compuesto organometálico utilizado en la presente invención se encuentra en forma de líquido. Sin embargo, en algunos casos, el compuesto organometálico se encuentra en forma de sólido. Además, existe un caso en el que el compuesto organometálico se convierte en sólido cuando dicho compuesto organometálico se convierte  
10 en un aducto de dióxido de carbono del mismo en la etapa (1). Dicho fenómeno se produce, por ejemplo, cuando se utiliza dimetóxido de dibutilestaño como compuesto organometálico. Aun cuando el compuesto organometálico se encuentra en forma de sólido, se puede obtener un éster carbónico en la etapa (1). Sin embargo, a veces la fluidez del compuesto organometálico es importante cuando el éster carbónico se produce en régimen continuo. Además, para mejorar la velocidad de reacción entre el compuesto organometálico y el dióxido de carbono, a veces resulta preferente que el compuesto organometálico se encuentre en forma de líquido. Siendo así, la etapa (1) se puede llevar a cabo utilizando un disolvente para el compuesto organometálico. Como disolvente, se puede utilizar un alcohol que tiene el mismo grupo orgánico que en el éster carbónico producido. Alternativamente, se puede utilizar también un disolvente inerte. Son ejemplos de disolventes inertes los hidrocarburos y los éteres. Son ejemplos  
15 específicos de disolventes inertes hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> saturados, tales como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano y decano; hidrocarburos aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> (que pueden tener un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> saturado y/o un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>), tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; éteres de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> saturados, tales como éter de dipropilo, éter de dibutilo y éter de dihexilo; éteres de cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, tales como tetrahidrofurano y dioxano; y éteres de fenilo C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub> (que comprenden un grupo fenilo que tiene un grupo sustituyente C<sub>0</sub>-C<sub>8</sub> y un grupo seleccionado entre el grupo formado por un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>), tal como anisol, etil fenil éter, isopropil fenil éter, bencil metil éter y 4-metilanol.

Generalmente, la temperatura utilizada para la reacción llevada a cabo en la etapa (1) está comprendida entre la temperatura ambiente (20°C) y 300°C. Cuando se pretende completar la reacción en un período breve, resulta preferente llevarla a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C durante un período comprendido entre  
20 10 minutos y 500 horas. Cuando el compuesto organometálico tiene un átomo de estaño como átomo metálico, hay una gran diferencia entre el estado del átomo de estaño contenido en el compuesto organometálico antes de la reacción en la etapa (1) y el estado del átomo de estaño contenido en la mezcla de reacción tras la etapa (1). Esto se puede observar comparando el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN (véase la figura 4) obtenido con respecto al compuesto organometálico antes de la reacción de la etapa (1) y el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN (véase la figura 5) obtenido con respecto a la mezcla de reacción después de la etapa (1), y por lo tanto resulta evidente que el compuesto organometálico funciona como precursor del éster carbónico. La figura 5 pone de manifiesto que, cuando se utilizan un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) y un compuesto organometálico representado por la fórmula (2) en la etapa (1), el compuesto organometálico representado por la fórmula (1) se consume en la etapa (1). El espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN de la figura 5 muestra un pico atribuido al compuesto organometálico representado por la fórmula (2) y un pico que se supone que corresponde a un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico representado por la fórmula (2).

Quando la reacción de la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura elevada (por ejemplo, a 200°C o más), a veces el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN obtenido con respecto a la mezcla de reacción después de la etapa (1) muestra un pico atribuido a una determinada sustancia alrededor de 100 ppm, utilizándose tetrametilestaño como referencia en el análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. Sin embargo, cuando el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo repetidamente, resulta preferente que la reacción, en la etapa (1), se lleve a cabo en condiciones en las que la formación de la sustancia mencionada anteriormente, que muestra un pico alrededor de 100 ppm, se pueda eliminar, o la reacción, en la etapa (1), se lleva a cabo utilizando un aditivo para impedir la formación de dicha sustancia que muestra un pico alrededor de 100 ppm.

Con respecto a la cantidad de dióxido de carbono, cuando la reacción de la etapa (1) se lleva a cabo a temperatura ambiente (20°C), es suficiente con utilizarlo en una cantidad que coincide con la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). Sin embargo, cuando la reacción de la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente (20°C), en condiciones en las que la cantidad de dióxido de carbono es la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1), la velocidad del enlazamiento por la adición de dióxido de carbono con el compuesto organometálico a veces se vuelve muy baja, de tal modo que la velocidad de formación del éster carbónico disminuye significativamente. Generalmente, la presión empleada para la reacción llevada a cabo en la etapa (1) está comprendida entre la presión atmosférica y 200 MPa, preferentemente entre la presión atmosférica y 100 MPa, pudiéndose llevar a cabo dicha reacción, si se desea, mientras se introduce dióxido de carbono adicional en el sistema de reacción o se extrae una parte del mismo del sistema de reacción. La introducción de dióxido de carbono adicional en el sistema de reacción se puede llevar a cabo de forma intermitente o continua.



5 Cuando se confirma mediante el análisis de la mezcla de reacción que se ha obtenido el éster carbónico deseado, finaliza la etapa (1). Por ejemplo, cuando el éster carbónico se obtiene en una cantidad del 5% o menor, sobre la base de la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico, puede finalizar la etapa (1). La mezcla de reacción se puede extraer del reactor, ya sea después de disminuir la presión en el mismo a la presión atmosférica o sin disminuirla. Cuando la etapa (1), la etapa (2) y la etapa (3) se llevan a cabo en reactores separados, la mezcla de reacción se puede hacer circular de forma continua, por ejemplo, mediante un método en el que la mezcla de reacción tras la etapa (3) se introduce en el reactor para la etapa (1); la mezcla de reacción contenida en el reactor para la etapa (1) se introduce en el reactor para la etapa (2); y la mezcla de reacción contenida en el reactor para la etapa (2) se introduce en el reactor para la etapa (3). La circulación de la mezcla de reacción resulta preferente desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de dióxido de carbono purgada del reactor (para la etapa (1)), que contiene dióxido de carbono. La mezcla de reacción obtenida al término de cada etapa se puede enfriar o calentar. Cuando la mezcla de reacción se enfría, se puede enfriar forzosamente o se puede dejar que la misma se enfríe espontáneamente. Tal como se describe a continuación, si se desea, la etapa (1) para la síntesis de un éster carbónico y la etapa (2) para separar el éster carbónico sintetizado se pueden llevar a cabo simultáneamente.

20 La etapa (2) del procedimiento según la presente invención es una etapa en la que el éster carbónico se separa de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1). Tal como se ha descrito anteriormente, en la preparación de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol mediante un procedimiento convencional que utiliza la reacción de la fórmula (3), se forman agua y un éster carbónico, y el agua se pone en contacto con un adsorbente o un agente deshidratante para eliminarla del sistema de reacción, con lo que el equilibrio de la reacción se desplaza hacia el sistema de productos. Teóricamente, la cantidad de éster carbónico obtenido también se puede aumentar eliminando continuamente el éster carbónico producido del sistema de reacción a fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el sistema de productos. Sin embargo, en el procedimiento convencional, cuando el éster carbónico producido se elimina del sistema de reacción, el agua producida por la reacción se acumula en el sistema de reacción. Tal como es bien sabido en la técnica, si el agua se acumula en el sistema de reacción, el catalizador es hidrolizado por el agua y pierde su actividad catalítica. El catalizador hidrolizado tiene una solubilidad muy baja en el disolvente y, por lo tanto, plantea el problema de que, en una etapa posterior de deshidratación llevada a cabo utilizando una columna de adsorción, el catalizador hidrolizado provoca la obstrucción de la misma. Además, todavía no existe ningún método para regenerar el catalizador que ha perdido su actividad catalítica por culpa de su hidrolización. Por esta razón, en los procedimientos convencionales, ha sido imposible separar de manera eficiente el éster carbónico producido de la mezcla de reacción.

35 En la etapa (2) del procedimiento según la presente invención, se puede utilizar un procedimiento convencional para separar el éster carbónico de la mezcla de reacción. Por ejemplo, la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de entre extracción por disolvente, destilación y filtración por membrana, cada uno de los cuales es bien conocido en la técnica. Como ejemplo preferente de un disolvente de extracción, se puede mencionar un disolvente que no tiene ninguna reactividad con el éster carbónico. Los ejemplos de tales disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, tales como hexano y ciclohexano; hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo, diclorometano y triclorometileno; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y clorobenceno; y éteres, tales como éter dietílico y anisol.

45 Cuando se utiliza un alcohol que tiene cuatro átomos de carbono o menos como segundo alcohol en la etapa (1), o cuando no se utiliza un segundo alcohol en la etapa (1) y el compuesto organometálico tiene un grupo orgánico con cuatro átomos de carbono o menos, el éster carbónico se puede separar por destilación directamente a partir de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1). En este caso, resulta preferente que el éster carbónico producido sea un éster carbónico (tal como el carbonato de dimetilo o el carbonato de dietilo) cuyo punto de ebullición sea de 100°C o menor. La destilación se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, la destilación se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de entre destilación a presión atmosférica, destilación a presión reducida, destilación a presión superior a la atmosférica y destilación de película fina, todas ellas bien conocidas en la técnica. Generalmente, la temperatura de destilación está comprendida entre -20 y 200°C, preferentemente entre -20 y 150°C. La destilación se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente o por destilación extractiva.

55 En la etapa (2), si se desea, se puede utilizar un tercer alcohol. Cuando se añade un tercer alcohol al sistema de reacción, tiene lugar una reacción de intercambio de éster entre el éster carbónico obtenido en la etapa (1) y el tercer alcohol, obteniéndose un éster carbónico que tiene un número diferente de átomos de carbono que el éster carbónico obtenido en la etapa (1), lo que facilita la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción. Este procedimiento, que utiliza un tercer alcohol, se emplea preferentemente cuando el éster carbónico obtenido en la etapa (1) tiene nueve átomos de carbono o más y el éster carbónico separado en la etapa (2) tiene siete átomos de carbono o menos. Dicho procedimiento se utiliza más preferentemente cuando el éster carbónico separado en la etapa (2) es carbonato de dimetilo. La cantidad de tercer alcohol utilizado en la etapa (2) está comprendida entre 1 y 1.000 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). La temperatura empleada para la reacción de intercambio de éster está comprendida preferentemente entre la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y 200°C. Teniendo en cuenta la velocidad deseada para la reacción de intercambio de éster y la aparición de una reacción de descomposición del éster carbónico a una

- temperatura elevada, la temperatura utilizada para dicha reacción de intercambio de éster está comprendida más preferentemente entre 50 y 150°C. En la reacción de intercambio de éster, se puede utilizar un catalizador convencional. La reacción de intercambio de éster y la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo por lotes o simultáneamente. Como método para separar el éster carbónico de la mezcla de reacción después de la reacción de intercambio de éster, se puede utilizar cualquiera de los métodos de separación mencionados anteriormente (por ejemplo, extracción por disolvente, destilación y filtración por membrana). El método más preferente es una destilación reactiva en la que el intercambio de éster y la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción se llevan a cabo simultáneamente.
- Antes de la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción por extracción, destilación o similares, el compuesto organometálico que permanece sin reaccionar y un producto de la descomposición térmica del compuesto organometálico se pueden eliminar de la mezcla de reacción. Por ejemplo, el éster carbónico se puede obtener por el siguiente procedimiento. Se añade agua o un disolvente que contiene agua a la mezcla de reacción a fin de obtener una suspensión blanca. Los sólidos presentes en dicha suspensión se eliminan por filtración, obteniéndose un filtrado. Al someter el filtrado obtenido de este modo a extracción, destilación o similares, el éster carbónico se puede obtener con un elevado índice de recuperación incluso cuando el mismo tiene un punto de ebullición mayor de 100°C. El agua utilizada puede ser cualquier tipo de agua; sin embargo, resulta preferente utilizar agua destilada o agua desionizada.
- La cantidad de agua utilizada en la etapa (2) está comprendida generalmente entre 1 y 100 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). La cantidad de agua necesaria para separar el compuesto organometálico que no ha reaccionado de la mezcla de reacción por separación de fases es, como máximo, 1 vez la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). Sin embargo, dado que el éster carbónico obtenido en la etapa (1) es hidrofóbico, resulta preferente añadir agua a la mezcla de reacción en una cantidad que es varias veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1), permitiéndose la separación no sólo del compuesto organometálico sin reaccionar, sino también del éster carbónico de la mezcla de reacción por separación de fases.
- La temperatura del agua utilizada en la etapa (2) es una temperatura a la que el agua no se solidifica en la mezcla de reacción. En concreto, la temperatura del agua está comprendida generalmente entre -20 y 100°C, preferentemente entre 0 y 100°C, más preferentemente entre 10 y 80°C. A fin de impedir la hidrólisis del éster carbónico, la temperatura del agua está comprendida aún más preferentemente entre 10 y 50°C. Se puede o no utilizar un disolvente en combinación con el agua. Cuando se utiliza un disolvente en combinación con el agua, resulta preferente utilizar un disolvente que no reaccione con el éster carbónico. Si se utiliza un segundo alcohol en la etapa (1), cuando el agua se utiliza en forma de solución del mismo en un alcohol que es el mismo que el segundo alcohol utilizado en la etapa (1), se facilita la separación del disolvente de la mezcla de reacción. Cuando se utiliza un tercer alcohol en la etapa (2) a fin de llevar a cabo una reacción de intercambio de éster, resulta preferente que, tras la compleción de la reacción de intercambio de éster, se añada agua a la mezcla de reacción, utilizándose en forma de solución del mismo en un alcohol que es el mismo que se encuentra presente en la mezcla de reacción.
- La destilación de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo por cualquier método de entre destilación a presión atmosférica, destilación a presión reducida, destilación a presión superior a la atmosférica y destilación de película fina, todas ellas bien conocidas en la técnica. La destilación se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre -20°C y el punto de ebullición del éster carbónico y/o alcohol, preferentemente entre 50°C y el punto de ebullición del éster carbónico y/o alcohol. La destilación se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente o por destilación extractiva.
- Si se desea, se puede llevar a cabo la siguiente operación. Tras la etapa (1), se añade a la mezcla de reacción agua y/o un disolvente de extracción a fin de obtener una mezcla que tiene una fase oleosa que contiene el éster carbónico. La fase oleosa se separa de la mezcla, seguido por la recuperación del éster carbónico de la fase oleosa.
- Mediante el procedimiento según la presente invención, se puede obtener no sólo un éster carbónico simétrico, sino también un éster carbónico asimétrico. En caso de preparar un éster carbónico asimétrico utilizando un procedimiento convencional, primero se obtiene un éster carbónico simétrico y a continuación el mismo se somete a una reacción de intercambio de éster para obtener el éster carbónico asimétrico. Por otra parte, en el procedimiento según la presente invención, se puede preparar directamente un éster carbónico asimétrico. Así, el procedimiento según la presente invención resulta ventajoso porque reduce los costes energéticos y los costes de construcción de la planta correspondiente. En el procedimiento según la presente invención, se puede preparar un éster carbónico asimétrico del modo siguiente. A continuación, se dan detalles tomando como ejemplo el caso en que el compuesto organometálico tiene, como mínimo, un tipo de grupo alcoxi. Cuando el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) tiene dos tipos diferentes de grupo alcoxi, se puede preparar un éster carbónico asimétrico sin utilizar alcoholes (como un segundo y un tercer alcoholes) en las etapas (1) y (2). Por otra parte, cuando el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) tiene un solo tipo de grupo alcoxi, se puede preparar un éster carbónico asimétrico llevando a cabo la etapa (1) en presencia de un alcohol (segundo alcohol) que tiene un grupo orgánico diferente del grupo alcoxi del compuesto organometálico, o llevando a cabo la etapa (2) en presencia de un alcohol

(tercer alcohol) que tiene un grupo orgánico diferente del grupo alcoxi del compuesto organometálico. Además, en estos dos casos en que el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) tiene un solo tipo de grupo alcoxi y en el caso en que el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) tiene dos tipos diferentes de grupos alcoxi, también se puede obtener un éster carbónico asimétrico llevando a cabo la etapa (1) en presencia de dos alcoholes diferentes (segundos alcoholes), o llevando a cabo la etapa (2) en presencia de dos alcoholes diferentes (terceros alcoholes). Cuando se utilizan dos alcoholes diferentes, la relación estequiométrica de los mismos varía en función del tipo de cada uno de los dos alcoholes; sin embargo, generalmente la relación estequiométrica está comprendida entre 2:8 y 8:2, expresándose cada una de las cantidades de los dos alcoholes en términos de la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico. Cuando se pretende obtener un éster carbónico asimétrico en una relación mayor que la de un éster carbónico simétrico, resulta preferente que la relación estequiométrica entre los dos alcoholes sea lo más cercana posible a 1. En concreto, la relación estequiométrica de los dos alcoholes se encuentra comprendida preferentemente entre 3:7 y 7:3, más preferentemente entre 4:6 y 6:4. Cuando se lleva a cabo la preparación de un éster carbónico asimétrico utilizando dos alcoholes diferentes en exceso (por ejemplo, en cantidades cada una de las cuales es, como mínimo, 10 veces la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico), es posible obtener un éster carbónico asimétrico que tiene dos tipos diferentes de grupos alcoxi correspondientes a los dos alcoholes, independientemente del tipo de grupo alcoxi del compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). La separación del éster carbónico asimétrico de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los métodos (por ejemplo, extracción por disolvente, destilación y filtración por membrana) descritos anteriormente en relación con la etapa (2). En muchos casos, se obtiene no sólo un éster carbónico asimétrico, sino también un éster carbónico simétrico. En estos casos, se puede llevar a cabo la siguiente operación. Los ésteres carbónicos asimétrico y simétrico se separan de la mezcla de reacción a fin de obtener un líquido residual. El éster carbónico asimétrico se separa del éster carbónico simétrico. El éster carbónico simétrico se mezcla con el líquido residual, seguido por la etapa (3), o se devuelve a las etapas (1) o (2).

La etapa (3) es una etapa de síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono. Generalmente, el compuesto contenido en el líquido residual obtenido tras la separación del éster carbónico en la etapa (2) se encuentra en forma de líquido transparente, aunque a veces se encuentra en forma de sólido. Independientemente de la forma del compuesto, el mismo se puede utilizar en la etapa (3) para formar un compuesto organometálico. Generalmente, el compuesto presente en el líquido residual obtenido tras la separación del éster carbónico en la etapa (2) se encuentra en forma de líquido. Por ejemplo, el líquido residual no contiene óxido de dibutylestano en forma de sólido (cabe señalar que el óxido de dibutylestano no tiene solubilidad en casi ninguno de los disolventes orgánicos a temperatura ambiente (20°C) y, por lo tanto, se encuentra en forma de sólido en dichas condiciones). La estructura del compuesto presente en el líquido residual todavía no ha sido identificada. Sin embargo, sorprendentemente, se ha descubierto que, llevando a cabo la reacción de la etapa (3) del procedimiento según la presente invención, se puede obtener un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono, tal como un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) y/o un compuesto organometálico representado por la fórmula (2).

La etapa (3) comprende hacer reaccionar el líquido residual obtenido en la etapa (2) con un primer alcohol a fin de obtener, como mínimo, la formación de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y la formación de agua, y eliminar dicha agua de dicho, como mínimo, un compuesto organometálico, en el que dicho, como mínimo, un compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se recupera para su reciclaje hacia la etapa (1).

Entre los ejemplos de primeros alcoholes utilizados en la etapa (3) se encuentran aquellos que se han ejemplificado anteriormente. Entre los ejemplos específicos de dichos primeros alcoholes se encuentran alcoholes alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y alcoholes alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etil-1-butanol, t-butanol, pentanol, hexanol, 2-etil-1-hexanol, hexenol, ciclopropanol, ciclobutanol, ciclopentanol, ciclohexanol y ciclohexenol; y alcoholes aralquílicos, tales como alcohol bencílico y alcohol fenílico. Además, también se pueden utilizar alcoholes polihídricos como primeros alcoholes. Entre los ejemplos de alcoholes polihídricos se encuentran alcoholes polihídricos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y alcoholes polihídricos alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, ciclohexanodiol y ciclopentanodiol; y alcoholes polihídricos aralquílicos, tales como bencendimetanol. Si se desea, antes de la utilización de cualquiera de los alcoholes mencionados anteriormente, por ejemplo, se puede llevar a cabo la destilación del alcohol para purificarlo o para ajustar la concentración del mismo. Desde este punto de vista, resulta preferente utilizar un alcohol con un punto de ebullición medido a presión atmosférica de 300°C o menor. Desde el punto de vista de la facilidad de eliminación de agua en la etapa (3), resulta más preferente utilizar, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que consiste en n-butanol, isobutanol, un alcohol aralquílico con cinco o más átomos de carbono y un alcohol aralquílico con cinco o más átomos de carbono.

Con respecto a la estructura del compuesto organometálico obtenido mediante la utilización de un alcohol polihídrico como primer alcohol en la etapa (3), no existe ninguna limitación en particular. Por ejemplo, el compuesto organometálico puede estar comprendido, como mínimo, por un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un producto reticulado de un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) y un producto reticulado de un compuesto organometálico representado por la fórmula (2).

5 La cantidad de primer alcohol utilizada en la etapa (3) está comprendida preferentemente entre 1 y 10.000 veces, más preferentemente entre 2 y 100 veces, la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1). Cuando se repite la secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, es posible que esté presente un alcohol en el líquido residual obtenido en la etapa (2). En este caso, se puede añadir una cantidad adecuada de un alcohol al líquido residual a fin de que la cantidad de alcohol en el líquido residual esté comprendida dentro del intervalo de cantidades de primer alcohol mencionado anteriormente. Rápidamente, el alcohol presente en el líquido residual se puede eliminar.

10 La eliminación de agua en la etapa (3) se puede llevar a cabo por cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, la eliminación de agua en la etapa (3) se puede llevar a cabo por cualquier método de destilación, un método que utiliza una columna de deshidratación rellena de un agente deshidratante sólido, y un método que utiliza separación por membrana (tal como pervaporación). Entre éstos, resultan preferentes la destilación y un método que utiliza separación de membrana (tal como pervaporación). Es bien sabido que la pervaporación se puede utilizar para eliminar el agua en un alcohol. En la presente invención, se puede utilizar preferentemente pervaporación. En el caso de un alcohol con un punto de ebullición más alto que el del agua, la eliminación del agua en el alcohol también se puede llevar a cabo fácilmente por destilación con calentamiento. En cambio, en el caso de un alcohol con un punto de ebullición inferior al del agua, la eliminación del agua en el alcohol también se puede llevar a cabo mediante una técnica de destilación en la que se utiliza un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con el agua.

25 La temperatura empleada para la reacción llevada a cabo en la etapa (3) varía según el tipo de primer alcohol utilizado; sin embargo, habitualmente la temperatura está comprendida entre la temperatura ambiente (20°C) y 300°C. Cuando la eliminación del agua en la etapa (3) se lleva a cabo por destilación, la temperatura empleada para la misma no está particularmente limitada, siempre y cuando el agua tenga cierta presión de vapor a dicha temperatura. Cuando se pretende completar la reacción de la etapa (3) en un período breve a presión atmosférica, resulta preferente que la destilación se lleve a cabo en condiciones en las que la temperatura del vapor que se forma por destilación sea la temperatura azeotrópica del agua y el primer alcohol. Cuando el agua y el primer alcohol no forman una mezcla azeotrópica, resulta preferente que la destilación se lleve a cabo al punto de ebullición del agua. Cuando se pretende completar la reacción de la etapa (3) en un período breve, la destilación se puede llevar a cabo utilizando un autoclave a una temperatura superior al punto de ebullición del primer alcohol o del agua a la vez que se elimina progresivamente el agua en fase de vapor. Cuando la temperatura empleada para la reacción llevada a cabo en la etapa (3) es extremadamente alta, a veces es posible que tenga lugar la descomposición térmica del compuesto organometálico. En este caso, el líquido que contiene agua se puede eliminar por destilación a presión reducida o similar.

40 Incluso cuando el primer alcohol no forma una mezcla azeotrópica con el agua, la misma se puede eliminar por destilación azeotrópica utilizando un disolvente que forme una mezcla azeotrópica con ella. Este método resulta preferente, ya que el agua se puede eliminar a una temperatura baja. Entre los ejemplos de disolventes que forman una mezcla azeotrópica con el agua se encuentran hidrocarburos insaturados y saturados, tales como hexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno; éteres, tales como anisol y 1,4-dioxano; e hidrocarburos halogenados, tal como cloroformo.

45 Desde el punto de vista de facilitar la separación del agua de la mezcla azeotrópica después de la destilación azeotrópica, resulta preferente utilizar como disolvente un hidrocarburo insaturado o saturado en el que el agua tenga una solubilidad baja. Cuando se utiliza un disolvente de este tipo, es necesario utilizarlo en una cantidad tal que el agua se pueda eliminar satisfactoriamente por destilación azeotrópica. Resulta preferente utilizar una columna de destilación para la destilación azeotrópica, ya que el disolvente se puede reciclar al sistema de reacción después de separar el disolvente de la mezcla azeotrópica en la columna de destilación y, por lo tanto, la cantidad de disolvente se puede reducir a una cantidad relativamente pequeña.

55 Al llevar a cabo la reacción de la etapa (3), se puede obtener, por ejemplo, como mínimo, un compuesto organometálico seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) y un compuesto organometálico representado por la fórmula (2).

60 Cuando la reacción de la etapa (3) llega a un punto en el que prácticamente no se genera agua, la misma puede finalizar. Cuando se repite una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, la cantidad de éster carbónico obtenido en la etapa (1) varía en función de la cantidad de agua que se elimina en la etapa (3). Por lo tanto, resulta preferente que la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) sea la mayor posible.

65 En general, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) está comprendida entre 0,01 y 1 vez la cantidad de agua producida por la reacción de la etapa (3), en la que la cantidad de agua producida se calcula teóricamente sobre la base de la suposición de que sólo se obtiene un compuesto organometálico representado por la fórmula (1) en la reacción de la etapa (3). En muchos casos, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es menor de 1 vez la cantidad teórica de agua producida por la reacción de la etapa (3) mencionada anteriormente. Como resultado de los estudios realizados por los presentes inventores, se ha puesto de manifiesto que, cuando se obtiene un compuesto

organometálico a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol, y se repite una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es menor que la cantidad de agua generada durante la reacción en la que se produce el compuesto organometálico a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol. Cuando, en la etapa (2), se añade agua al sistema de reacción a fin de separar el éster carbónico, a veces es posible obtener un sólido blanco que contiene agua, y la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es mayor de 1 vez la cantidad teórica de agua producida por la reacción de la etapa (3) mencionada anteriormente. Cuando se repite una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, resulta difícil calcular la cantidad teórica de agua producida por la reacción llevada a cabo en la etapa (3) porque la estructura del compuesto organometálico obtenido después de la etapa (2) todavía no se ha identificado. En este caso, se mide el cambio (con el tiempo) de la cantidad de agua que se elimina. Cuando la medición confirma que prácticamente no se elimina más agua, puede finalizar la etapa (3).

Tras la compleción de la etapa (3), si se desea, se puede eliminar el exceso de alcohol. Desde el punto de vista de la mejora de la pureza del éster carbónico obtenido en la etapa (1) en el caso en que se repite una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, resulta preferente eliminar el exceso de alcohol. Cuando se utiliza el mismo alcohol de la etapa (3) en la etapa (1), en caso de que se repita una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces, puede no llevarse a cabo la eliminación del alcohol después de la etapa (3). Además, se puede añadir una cantidad apropiada del alcohol al sistema de reacción después de la etapa (3).

La eliminación del exceso de alcohol se puede llevar a cabo de la siguiente manera. Cuando el compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se presenta en forma de sólido, el alcohol se puede eliminar como filtrado obtenido por filtración. Por otra parte, cuando el compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se presenta en forma de líquido, la eliminación del alcohol se puede llevar a cabo por destilación a presión reducida, o por un método en el que se introduce en el reactor un gas inerte, como nitrógeno, de tal modo que el alcohol se elimina en una cantidad que se corresponde con la presión de vapor del mismo. Cuando se utiliza un gas inerte, si el mismo no está completamente seco es probable que se produzca la desventaja de que el compuesto organometálico se hidrolice y se descomponga en un óxido metálico y un alcohol, de tal modo que la cantidad de éster carbónico obtenido mediante la reacción de la etapa (1) en el caso en que se repite una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces disminuye extremadamente. Las etapas (1) a (3) se pueden llevar a cabo en régimen continuo o por lotes.

Tal como se ha descrito anteriormente, si se desea, las etapas (1) y (2) se pueden llevar a cabo simultáneamente. Asimismo, si se desea, se pueden llevar a cabo simultáneamente las etapas (2) y (3). Asimismo, se pueden llevar a cabo simultáneamente las etapas (1) y (3). A continuación se dan detalles acerca de esta realización simultánea de dichas etapas.

(Cuando las etapas (1) y (2) se llevan a cabo simultáneamente)

Con respecto a la reacción llevada a cabo en la etapa (1), se dan dos casos: uno es aquel en el que están presentes una fase líquida y una fase de vapor durante la realización de la reacción de la etapa (1), y el otro es el caso en que el dióxido de carbono se encuentra en estado supercrítico en las condiciones de temperatura y presión elevadas y la mezcla de reacción forma una mezcla homogénea. Las etapas (1) y (2) se pueden llevar a cabo simultáneamente cuando están presentes una fase líquida y una fase de vapor durante la realización de la reacción de la etapa (1). En este caso, la temperatura de reacción y la presión de la reacción varían según el tipo de grupo alcoxi presente en el compuesto organometálico y el tipo de alcohol, cuando se utiliza un alcohol. Sin embargo, generalmente la temperatura de reacción es de 200°C o menor y la presión de la reacción es de 8 MPa o menor. El éster carbónico tiene una solubilidad elevada en dióxido de carbono y, por lo tanto, una parte del mismo se disuelve en la fase de vapor. Por lo tanto, al llevar a cabo la reacción de la etapa (1), mientras se elimina una parte de la fase de vapor, el éster carbónico se puede separar de la mezcla de reacción.

(Cuando las etapas (2) y (3) se llevan a cabo simultáneamente)

Las etapas (2) y (3) se pueden llevar a cabo simultáneamente cuando el compuesto organometálico se obtiene a partir de un alcohol que tiene un punto de ebullición más alto que el del agua y se utiliza un alcohol alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en la etapa (1) o (2). La separación del éster carbónico y el agua de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo mediante un método en el que la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se somete a un flujo de gas inerte, tal como dióxido de carbono, con lo que se elimina el éster carbónico y el agua de la mezcla de reacción arrastrándolos con el gas inerte. La separación del éster carbónico y el agua de la mezcla de reacción también se puede llevar a cabo por un procedimiento convencional, tal como separación por membrana. Mediante este método, el éster carbónico y el agua se pueden separar de forma continua de la mezcla de reacción.

(Cuando las etapas (1) a (3) se llevan a cabo simultáneamente)

Con respecto a la reacción llevada a cabo en la etapa (1), se dan dos casos: uno es aquel en que están presentes una fase líquida y una fase de vapor durante la realización de la reacción de la etapa (1), y el otro es aquel en que el dióxido de carbono se encuentra en estado supercrítico en las condiciones de temperatura y presión elevadas y la mezcla de reacción forma una mezcla homogénea. Las etapas (1) a (3) se pueden llevar a cabo simultáneamente

cuando están presentes una fase líquida y una fase de vapor durante la realización de la reacción de la etapa (1), el compuesto organometálico se obtiene a partir de un alcohol con un punto de ebullición más alto que el del agua y se utiliza un alcohol alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (preferentemente metanol). En este caso, la temperatura y la presión de la reacción varían según el tipo de grupo alcoxi presente en el compuesto organometálico y el tipo de alcohol, cuando se utiliza un alcohol. Sin embargo, generalmente la temperatura de reacción es de 150°C o menor y generalmente la presión de la reacción es de 5 MPa o menor. El agua y el éster carbónico tienen una solubilidad elevada en dióxido de carbono y, por lo tanto, una parte del éster carbónico se disuelve en la fase de vapor. Por lo tanto, al llevar a cabo la reacción de la etapa (1), mientras se elimina una parte de la fase de vapor, el éster carbónico se puede separar de la mezcla de reacción a la vez que se regenera el compuesto organometálico. Además, también es posible utilizar un método en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo que contiene un compuesto organometálico, en el que dicho compuesto organometálico está fijado sobre un soporte o se encuentra presente en forma de sólido. En este método, se introducen dióxido de carbono y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en el reactor de lecho fijo a fin de efectuar la reacción, con lo que se obtienen un éster carbónico y agua de tal forma que pueden ser arrastrados por el dióxido de carbono gaseoso. Como portador para fijar el compuesto organometálico se puede utilizar un portador convencional.

La etapa (4) es una etapa en la que el, como mínimo, un compuesto organometálico recuperado en la etapa (3) se recicla a la etapa (1). Se puede repetir una secuencia de etapas (1) a (4) una o más veces. Antes de reciclar el compuesto organometálico a la etapa (1), el mismo se puede enfriar o calentar. La etapa (4) se puede llevar a cabo en régimen continuo o por lotes.

#### MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, la presente invención se describe más detalladamente haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, que no se deben considerar limitativos del alcance de la presente invención.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se han llevado a cabo diversas mediciones y análisis por los métodos siguientes.

1) Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) de un compuesto organometálico

Equipo: sistema JNM A400-FT-NMR (fabricado y comercializado por JEOL Ltd., Japón) (400 MHz)

(1) Preparación de las soluciones de muestra para los análisis de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN

Se pesaron aproximadamente entre 0,1 g y 0,5 g de un compuesto organometálico y a continuación se añadieron aproximadamente 0,9 g de cloroformo deuterado, obteniéndose una solución de muestra para el análisis de RMN.

(2) Preparación de una solución de muestra para análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN

Se pesaron aproximadamente entre 0,1 g y 1 g de un líquido que contenía un compuesto organometálico y a continuación se añadieron 0,05 g de tetrametilestaño y aproximadamente 0,85 g de cloroformo deuterado, obteniéndose una solución de muestra para el análisis de RMN.

2) Análisis por cromatografía de gases (CG) de un éster carbónico

Equipo: sistema GC-2010 (fabricado y comercializado por Shimadzu Corporation, Japón).

(1) Preparación de una solución de muestra

Se pesaron 0,06 g del líquido en el que se pretende medir el contenido de éster carbónico y a continuación se añadieron aproximadamente 2,5 ml de dimetilformamida deshidratada o acetonitrilo deshidratado. A continuación, a la mezcla resultante se añadieron aproximadamente 0,06 g de difenil éter como estándar interno.

(2) Condiciones para el análisis por CG

Columna: DB-1 (fabricada y comercializada por J & W Scientific, EE.UU.)

Fase líquida: 100% dimetilpolisiloxano

Longitud de la columna: 30 m

Diámetro de la columna: 0,25 mm

Espesor de la película: 1 μm

Temperatura de la columna: la temperatura se elevó de 50°C a 300°C a una velocidad de 10°C/min.

Temperatura de inyección: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

Detector: FID (detector de ionización de llama)

## (3) Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de una solución de muestra se llevó a cabo utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a las muestras estándar.

5

## 3) Cálculo del rendimiento de éster carbónico

El rendimiento de éster carbónico se calculó mediante la siguiente fórmula (6):

$$10 \quad \text{Rendimiento de éster carbónico (\%)} = \frac{\text{(cantidad estequiométrica de éster carbónico obtenido)}}{\text{(cantidad estequiométrica de compuesto organometálico utilizado en la etapa (1))}} \times 100 \quad (6)$$

En este caso, el término "cantidad estequiométrica de compuesto organometálico" se refiere a un valor calculado dividiendo el número de átomos metálicos del compuesto organometálico por el número de Avogadro.

15

Ejemplo 1

(Síntesis de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi)

20 En un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) se cargaron 29 g (116 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) y 75 g (576 mmol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.). La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 192°C. Se abrió un conducto de purga y se continuó agitando durante 3,5 horas a presión atmosférica  
25 mientras se destilaba el agua y el 2-etil-1-hexanol. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. Entonces, se enfrió el interior del autoclave hasta aproximadamente 30°C mientras se purgaba la atmósfera del mismo con nitrógeno gaseoso y se obtuvo una mezcla de reacción que contenía un compuesto organometálico que tenía un grupo 2-etil-1-hexiloxi. La cantidad de líquido (destilado) extraído a través del conducto de purga durante la reacción fue de 50 g. La cantidad de agua contenida en el destilado se midió por el método de Karl Fischer. Se  
30 encontró que la cantidad de agua presente en el destilado era de aproximadamente 1,7 g. El espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN de la mezcla de reacción se muestra en la figura 1. Tal como se muestra en la figura 1, se detectó un pico atribuido al compuesto organometálico de fórmula (1) en -45 ppm y unos picos atribuidos al compuesto organometálico de fórmula (2), respectivamente, en -172 ppm y -184 ppm.

35 Etapa (1): Preparación de carbonato de dimetilo a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi, metanol y dióxido de carbono gaseoso

En el autoclave mencionado anteriormente, que contenía la mezcla de reacción, se cargaron 75,5 g (2,4 mol) de metanol y se cerraron todas las válvulas. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso,  
40 se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. Se introdujo progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 19,6 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 19,6 MPa, obteniéndose  
45 una mezcla de reacción, y el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso.

Etapa (2): Aislamiento del carbonato de dimetilo

50 En el autoclave mencionado anteriormente, se llevó a cabo una destilación en vacío a 30°C a una presión de 13 kPa, de tal modo que se separaron el carbonato de dimetilo y el metanol de la mezcla de reacción por destilación y se recuperaron a través de un conducto de salida de destilados del autoclave. De este modo, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento del 17%.

55 Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

Se añadieron 75 g (576 mmol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) al líquido residual del autoclave obtenido en la etapa (2). La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación,  
60 se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 192°C. Se abrió el conducto de purga y se continuó agitando durante 3,5 horas a presión atmosférica mientras se destilaba el agua y el 2-etil-1-hexanol. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. Entonces, se enfrió el interior del autoclave a 30°C mientras se purgaba la atmósfera del mismo con nitrógeno gaseoso y se obtuvo una mezcla de reacción que contenía un compuesto organometálico que tenía un grupo 2-etil-1-hexiloxi.

Etapa (4): Reciclaje del compuesto organometálico obtenido en las etapas (3) a (1)

A continuación, se llevaron a cabo sucesivamente los mismos procedimientos que en la etapa (1) y la etapa (2) de la siguiente manera.

5 Etapa (1): Preparación de carbonato de dimetilo a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi, metanol y dióxido de carbono gaseoso

10 En el autoclave mencionado anteriormente, que contenía la mezcla de reacción, se cargaron 75,5 g (2,4 mol) de metanol y se cerraron todas las válvulas. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. Se introdujo progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 19,6 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 19,6 MPa, obteniéndose una mezcla de reacción, y el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso.

20 Etapa (2): Aislamiento del carbonato de dimetilo

En el autoclave mencionado anteriormente, se llevó a cabo una destilación en vacío a 30°C a una presión de 13 kPa, de tal modo que se separaron el carbonato de dimetilo y el metanol de la mezcla de reacción por destilación y se recuperaron a través de un conducto de salida de destilados del autoclave. De este modo, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento del 16%.

25 Ejemplo 2

Tal como se describe a continuación, el carbonato de dimetilo se preparó mediante la repetición de un ciclo de etapas (1) a (4) 26 veces consecutivas.

30 (Síntesis de un compuesto organometálico con un grupo hexiloxi)

35 Se proporcionó un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un conducto para la introducción de ácido carbónico líquido y dióxido de carbono gaseoso, un conducto de salida de destilados, un tubo de toma de muestras y un conducto para la introducción de nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave. En dicho autoclave de 200 ml, se cargaron 15,0 g (60 mmol) de óxido de dibutilestano (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) y 30,7 g (300 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado). El autoclave se selló y se cerraron todas las válvulas. La atmósfera del autoclave se purgó 3 veces con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. A continuación, se continuó agitando durante 30 minutos. Posteriormente, se abrió la válvula del conducto de salida de destilados y la recuperación del destilado se inició y prosiguió mientras se introducía nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave a un caudal de 200 ml/minuto. Alrededor de 2 horas después del comienzo de la recuperación del destilado, no quedaba más destilado. A continuación, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 50°C y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. Se tomó como muestra una pequeña cantidad de la mezcla de reacción y se sometió a análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. Dicho análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN confirmó que se habían formado el compuesto organometálico de fórmula (1) y el compuesto organometálico de fórmula (2). El destilado mostró una separación en dos capas y la cantidad de la capa acuosa fue de 0,9 ml.

50 A continuación, se repitió un ciclo de las etapas (1) a (4) descritas a continuación.

Etapa (1): Preparación de carbonato de dimetilo a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi, metanol y dióxido de carbono gaseoso

55 En el autoclave mencionado anteriormente, que contenía la mezcla de reacción, se cargaron 48,1 g (1,5 mol) de metanol y se cerraron todas las válvulas. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. Se introdujo progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 22 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 16 horas a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 22 MPa, obteniéndose una mezcla de reacción, y el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso.

60



Etapa (2): Aislamiento del carbonato de dimetilo

5 En el autoclave mencionado anteriormente, se llevó a cabo una destilación en vacío a 30°C a una presión de 13 kPa, de tal modo que se separaron el carbonato de dimetilo y el metanol de la mezcla de reacción por destilación y se recuperaron a través de un conducto de salida de destilados del autoclave. De este modo, se obtuvo carbonato de dimetilo.

Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

10 En el autoclave mencionado anteriormente, se cargaron aproximadamente 20 g de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y se cerraron todas las válvulas. La atmósfera del autoclave se purgó 3 veces con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. A continuación, se continuó agitando durante 30 minutos.  
 15 Posteriormente, se abrió la válvula del conducto de salida de destilados y la recuperación del destilado se inició y prosiguió mientras se introducía nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave a un caudal de 200 ml/minuto. Aproximadamente 2 horas después de iniciar la recuperación del destilado, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 50°C y se obtuvo una mezcla de reacción transparente.

Etapa (4): Reciclaje del compuesto organometálico obtenido en las etapas (3) a (1)

20 El rendimiento de carbonato de dimetilo obtenido en la etapa (2) de cada ciclo se indica en la tabla 2.

Tabla 2

Nº de ciclo de la reacción	Rendimiento (%)
1	16,7
2	20,4
3	21,9
4	20,1
5	20,5
6	20,2
7	20,4
8	20,5
9	19,6
10	19,5
11	21,9
12	20,2
13	19,9
14	18,0
15	19,3
16	19,4
17	18,5
18	18,3
19	18,1
20	18,0
21	18,6
22	18,4
23	17,9
24	17,8
25	17,4
26	17,5

Tras la etapa (2) del ciclo 26 de la reacción, el líquido residual obtenido en la etapa (2) se sometió a análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN del líquido residual, se detectaron varios picos entre -170 ppm y -500 ppm, además de un pico atribuido a una pequeña cantidad de compuesto organometálico de fórmula (2) (véase la figura 2). Tras la etapa (3) del ciclo 26 de la reacción, la mezcla de reacción obtenida en la etapa (3) se sometió a análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción, se detectó un pico atribuido al compuesto organometálico de fórmula (2) y ya no se detectaron los diversos picos mencionados anteriormente entre -170 ppm y -500 ppm (véase la figura 3).

Las cantidades de agua extraídas por destilación en las etapas (3) de los ciclos 1 a 4 de reacción fueron, respectivamente, de 0,27 ml, 0,24 ml, 0,22 ml y 0,24 ml.

### Ejemplo 3

(Síntesis de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi)

En un matraz de 500 ml en forma de berenjena se cargaron 105 g (422 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) y 277 g (2,1 mmol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.). Dicho matraz en forma de berenjena estaba conectado a un evaporador rotatorio (fabricado y comercializado por EYELA, Japón). La atmósfera del frasco en forma de berenjena se purgó con nitrógeno gaseoso. Se inició la rotación del matraz en forma de berenjena en un baño de aceite y se calentó el baño a 180°C. Durante el calentamiento, la suspensión blanca presente en el matraz en forma de berenjena se convirtió en una solución transparente. A continuación, la rotación del matraz en forma de berenjena se prosiguió durante aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, la presión interna del matraz en forma de berenjena se redujo progresivamente de 80,7 kPa a 68,7 kPa durante 3 horas por medio de una bomba de vacío (fabricada y comercializada por SATO VAC INC, Japón) y un controlador de vacío (fabricado y comercializado por OKANO WORKS, LTD., Japón) a la vez que se destilaba el agua y una pequeña cantidad de 2-etil-1-hexanol. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. A continuación, el interior del matraz se enfrió a 30°C y la presión interior del mismo se retornó a la presión atmosférica por medio de nitrógeno gaseoso, y se obtuvieron 310 g de una mezcla de reacción que era una solución transparente de un compuesto organometálico con un grupo 2-etil-1-hexiloxi en 2-etil-1-hexanol. El espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la solución transparente obtenida se muestra en la figura 4. Tal como se muestra en la figura 4, se detectó un pico atribuido al compuesto organometálico de fórmula (1) en -14 ppm y unos picos atribuidos al compuesto organometálico de fórmula (2), respectivamente, en -172 ppm y -184 ppm.

Etapa (1): Preparación de carbonato de dimetilo a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi, metanol y dióxido de carbono gaseoso

En un autoclave de 500 ml (fabricado y comercializado por Asahi Shoko Co., Ltd., Japón) se cargaron 148,8 g (que contenían 202 mmol de átomos de Sn) de la solución de 2-etil-1-hexanol obtenida anteriormente de un compuesto organometálico con un grupo 2-etil-1-hexiloxi y 86,4 g de 2-etil-1-hexanol. El autoclave se selló y se cerraron todas las válvulas. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 3 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 120°C. La presión interna del autoclave se ajustó a 3,5 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 4 horas a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 3,5 MPa, obteniéndose una mezcla de reacción, y el interior del autoclave se dejó enfriar hasta 30°C, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso. El espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción se muestra en la figura 5. Tal como se muestra en la figura 5, el pico atribuido al compuesto organometálico de fórmula (1) desapareció y se detectaron varios picos entre -170 ppm y -230 ppm. Un análisis por CG de la mezcla de reacción puso de manifiesto que el carbonato de di(2-etilhexilo) se obtuvo con un rendimiento del 25%.

### Ejemplo 4

(Síntesis de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-1-hexiloxi)

Utilizando un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón), se sintetizó un compuesto organometálico del mismo modo que en el ejemplo 1.

Etapa (1): Preparación de carbonato de di(2-etilhexilo) a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-2-hexiloxi y dióxido de carbono gaseoso

Se cerraron todas las válvulas del autoclave mencionado anteriormente. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. Se introdujo progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 19,6 MPa.

A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 2 horas a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 19,6 MPa, obteniéndose una mezcla de reacción, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso.

5 Etapa (2): Operación en la que el metanol se agrega a la mezcla de reacción para llevar a cabo una transesterificación a fin de convertir el éster carbónico mencionado anteriormente en carbonato de dimetilo, y se aísla el carbonato de dimetilo producido

10 Tras la etapa (1), la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. En el autoclave, se cargaron 75,5 g (2,4 mol) de metanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y se cerraron todas las válvulas. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 120°C. La agitación se prosiguió durante 2 horas y, a continuación, se extrajeron progresivamente metanol y carbonato de dimetilo del autoclave por destilación a través de un conducto de purga. Cuando se observó que prácticamente no quedaba destilado, el interior del autoclave se enfrió y la atmósfera del mismo se purgó con nitrógeno gaseoso, seguido por la terminación de la reacción. En el destilado, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento de aproximadamente el 20%.

15 Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

20 Se añadieron 75 g (576 mmol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) al líquido residual del autoclave obtenido en la etapa (2). La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 192°C. Se abrió el conducto de purga y se continuó agitando durante 3,5 horas a presión atmosférica mientras se destilaba el agua y el 2-etil-1-hexanol. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. Entonces, se enfrió el interior del autoclave hasta aproximadamente 160°C mientras se purgaba la atmósfera del mismo con nitrógeno gaseoso y se obtuvo una mezcla de reacción que contenía un compuesto organometálico que tenía un grupo 2-etil-1-hexiloxi.

25 Etapa (4): Reciclaje del compuesto organometálico obtenido en las etapas (3) a (1)

30 A continuación, se llevaron a cabo sucesivamente los mismos procedimientos que en la etapa (1) y la etapa (2) de la siguiente manera.

Etapa (1): Preparación de carbonato de di(2-etilhexilo) a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo 2-etil-2-hexiloxi y dióxido de carbono gaseoso

35 Se cerraron todas las válvulas del autoclave mencionado anteriormente. Se inició la agitación del contenido del autoclave. Se introdujo progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 19,6 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora a la vez que se mantenía la presión interna del autoclave a 19,6 MPa, obteniéndose una mezcla de reacción, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso.

40 Etapa (2): Operación en la que el metanol se agrega a la mezcla de reacción para llevar a cabo una transesterificación a fin de convertir el éster carbónico mencionado anteriormente en carbonato de dimetilo, y se aísla el carbonato de dimetilo producido

45 Tras la etapa (1), la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. En el autoclave, se cargaron 75,5 g (2,4 mol) de metanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y se cerraron todas las válvulas. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 120°C. La agitación se prosiguió durante 1 hora y, a continuación, se extrajeron progresivamente metanol y carbonato de dimetilo del autoclave por destilación a través de un conducto de purga. Cuando se observó que prácticamente no quedaba destilado, el interior del autoclave se enfrió y la atmósfera del mismo se purgó con nitrógeno gaseoso, seguido por la terminación de la reacción. En el destilado, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento de aproximadamente el 18%.

### 55 Ejemplo 5

(Síntesis de un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi a partir de óxido de dibutilestaño y hexanol)

60 En un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) se cargaron 24,9 g (100 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) y 51,1 g (500 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y se selló el autoclave. La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. A continuación, se continuó agitando durante aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, se abrió la válvula del conducto de purga del autoclave y se continuó agitando durante 2 horas a la vez que se introducía una pequeña cantidad de nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave y se destilaba el agua y el hexanol a través del conducto de purga. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. A continuación, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y se obtuvo una mezcla de

reacción. Se llevó a cabo un análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción. Dicho análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN puso de manifiesto que se obtuvieron aproximadamente 47 mmol de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di-hexiloxi-di-estannoxano y aproximadamente 6 mmol de dihexilóxido de dibutylestano.

- 5 Etapa (1): Preparación de carbonato de dihexilo a partir de un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi, hexanol y dióxido de carbono gaseoso

10 En el autoclave de 200 ml mencionado anteriormente, que contenía la mezcla de reacción (que contenía un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi) se cargaron 61,5 g (602 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y el autoclave se selló. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave. 10 minutos después del comienzo de la agitación, se cerró la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 180°C con agitación. En este momento, la presión interna del autoclave era de aproximadamente 7,5 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 6 horas manteniendo la presión interna del autoclave a aproximadamente 7,5 MPa. Posteriormente, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y la presión interna del autoclave se retornó a la presión atmosférica purgando con cuidado el dióxido de carbono gaseoso, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento de aproximadamente el 14%.

15 Etapa (2): Operación en la que se añade hexanol que contiene el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) para formar sólidos, y los sólidos se eliminan por filtración, tras lo cual el filtrado resultante se somete a destilación, de modo que se obtiene carbonato de dihexilo como destilado

25 Tras la etapa (1), se añadieron cuidadosamente 10 g de hexanol que contenía el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se abrió el autoclave y se descubrió que la mezcla se había convertido en una suspensión blanca. Dicha suspensión se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) a fin de obtener sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz de 1 litro en forma de berenjena y se sometió a destilación con calentamiento en un baño de aceite a 150°C y a una presión de 1 kPa. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol y carbonato de dihexilo. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 13%.

- 35 Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

40 Los sólidos blancos obtenidos en la etapa (2) y un residuo líquido viscoso que permanecía en el matraz después de la destilación llevada a cabo en la etapa (2) se cargaron en un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón). A continuación, se cargaron 51,1 g (500 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado) en el autoclave y el mismo se selló. La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. A continuación, se continuó agitando durante aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, se abrió el conducto de purga del autoclave y se continuó agitando durante 2 horas a la vez que se introducía una pequeña cantidad de nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave y se destilaba el agua y el hexanol a través del conducto de purga. Pasado este período, prácticamente no quedaba destilado. A continuación, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y se obtuvo una mezcla de reacción. Se llevó a cabo un análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción. Dicho análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN puso de manifiesto que se obtuvieron aproximadamente 47 mmol de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di-hexiloxi-di-estannoxano y aproximadamente 6 mmol de dihexilóxido de dibutylestano.

- 50 Etapa (4): Reciclaje del compuesto organometálico obtenido en las etapas (3) a (1)

A continuación, se llevaron a cabo sucesivamente los mismos procedimientos que en la etapa (1) y la etapa (2) de la siguiente manera.

- 55 Etapa (1): Preparación de carbonato de dihexilo a partir del compuesto organometálico obtenido en la etapa (3)

60 En el autoclave mencionado anteriormente en el que se había llevado a cabo la etapa (3), se cargaron 61,5 g (602 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), y el autoclave se selló. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave. 10 minutos después del comienzo de la agitación, se cerró la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 180°C con agitación. En este momento, la presión interna del autoclave era de aproximadamente 7,5 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 6 horas manteniendo la presión interna del autoclave a aproximadamente 7,5 MPa. Posteriormente, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y la

presión interna del autoclave se retornó a la presión atmosférica purgando con cuidado el dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de purga, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento de aproximadamente el 14%.

- 5 Etapa (2): Operación en la que se añade hexanol que contiene el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) para formar sólidos, y los sólidos se eliminan por filtración, tras lo cual el filtrado resultante se somete a destilación, de modo que se obtiene carbonato de dihexilo como destilado

10 Tras la etapa (1), se añadieron cuidadosamente 10 g de hexanol que contenía el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se abrió el autoclave y se descubrió que la mezcla se había convertido en una suspensión blanca. Dicha suspensión se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) a fin de obtener sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz de 1 litro en forma de berenjena y se sometió a 15 destilación con calentamiento. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol y carbonato de dihexilo. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 13%.

### Ejemplo 6

20 Preparación de carbonato de dihexilo

(Síntesis de dihexilóxido de dibutilestaño)

25 En un matraz de 200 ml en forma de berenjena equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark, se cargaron 12,5 g (50 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 50 ml de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), 100 ml de xileno y un agitador. A continuación, el matraz en forma de berenjena se calentó utilizando un baño de aceite mientras se agitaba el contenido del matraz y la temperatura del mismo se elevó a una temperatura a la que tenía lugar el reflujo del xileno. El reflujo del xileno se llevó a cabo con calentamiento durante aproximadamente 4 horas mientras se destilaba agua, 30 de tal modo que se recogieron aproximadamente 0,8 ml de agua en la trampa de Dean-Stark. La trampa de Dean-Stark se separó del matraz en forma de berenjena y se extrajeron el xileno y el hexanol del matraz en forma de berenjena mediante una destilación ordinaria. Posteriormente, se extrajo el exceso de hexanol del matraz en forma de berenjena por destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso y transparente. A continuación, la atmósfera del matraz en forma de berenjena se purgó con nitrógeno y se enfrió el interior del matraz. La mezcla de 35 reacción resultante se sometió a un análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. En el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN de la mezcla de reacción, se detectó un pico atribuido a dihexilóxido de dibutilestaño en -134 ppm, y picos atribuidos a una pequeña cantidad de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dihexiloxidiestannoxano, respectivamente, en -177 ppm y -187 ppm.

40 Etapa (1): Preparación de carbonato de dihexilo a partir de dihexilóxido de dibutilestaño

45 En un autoclave de 100 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) se cargaron aproximadamente 2,2 g de un compuesto organometálico que contenía aproximadamente 5 mmol de dihexilóxido de dibutilestaño (en el que el compuesto organometálico estaba contenido en la mezcla de reacción obtenida anteriormente) y 25,5 g (250 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado). El autoclave se selló. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 4 MPa por medio de un regulador de 50 presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave. 10 minutos después del comienzo de la agitación, se cerró la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C con agitación. Posteriormente, se extrajo progresivamente el dióxido de carbono gaseoso del autoclave a través de un conducto de purga con el fin de ajustar la presión interna del autoclave a 4 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 100 horas manteniendo la presión interna del autoclave a aproximadamente 4 MPa. Tras este período, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y la presión interna del autoclave se retornó a la presión atmosférica purgando con cuidado el dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de purga, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En 55 la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento de aproximadamente el 18%.

60 Etapa (2): Operación en la que se añade hexanol que contiene el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) para formar sólidos, y los sólidos se eliminan por filtración, tras lo cual el filtrado resultante se somete a destilación, de modo que se obtiene carbonato de dihexilo como destilado

65 Tras la etapa (1), se añadieron cuidadosamente 10 g de hexanol que contenía el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se abrió el autoclave y se descubrió que la mezcla se había convertido en una suspensión blanca. Dicha suspensión se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) a fin de obtener sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz de 1 litro en forma de berenjena y se sometió a

destilación con calentamiento. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol y carbonato de dihexilo. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 17%.

5 Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

Los sólidos blancos obtenidos en la etapa (2) y el líquido viscoso residual que permanecía en el matraz después de la destilación llevada a cabo en la etapa (2) se cargaron en un matraz de 100 ml en forma de berenjena equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark. Además, se cargaron 20 ml de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado), 30 ml de xileno y un agitador en el matraz en forma de berenjena. A continuación, el matraz en forma de berenjena se calentó utilizando un baño de aceite mientras se agitaba el contenido del matraz y la temperatura del mismo se elevó a una temperatura a la que tenía lugar el reflujo del xileno. El reflujo del xileno se llevó a cabo con calentamiento durante aproximadamente 4 horas mientras se destilaba agua, de tal modo que se recogieron aproximadamente 0,1 ml de agua en la trampa de Dean-Stark. Se desmontó la trampa de Dean-Stark del matraz en forma de berenjena y se extrajeron el xileno y el hexanol del mismo mediante una destilación convencional. Además, se eliminó el exceso de hexanol del matraz en forma de berenjena mediante destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso y transparente. A continuación, la atmósfera del matraz en forma de berenjena se purgó con nitrógeno y se enfrió el interior del matraz. La mezcla de reacción resultante se sometió a un análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción, se detectó un pico atribuido a dihexilóxido de dibutilestaño en -134 ppm, y picos atribuidos a una pequeña cantidad de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dihexiloxidiestannoxano, respectivamente, en -177 ppm y -187 ppm.

Etapa (4): Reciclaje del compuesto organometálico obtenido en las etapas (3) a (1)

A continuación, se llevaron a cabo sucesivamente los mismos procedimientos que en la etapa (1) y la etapa (2) de la siguiente manera.

Etapa (1): Preparación de carbonato de dihexilo a partir del compuesto organometálico obtenido en la etapa (3)

En un autoclave de 100 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) se cargaron aproximadamente 2,2 g de un compuesto organometálico que contenía aproximadamente 5 mmol de dihexilóxido de dibutilestaño (en el que el compuesto organometálico estaba contenido en la mezcla de reacción obtenida anteriormente) y 25,5 g (250 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.; grado deshidratado). El autoclave se selló. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 4 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave. 10 minutos después del comienzo de la agitación, se cerró la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C con agitación. Posteriormente, se extrajo progresivamente el dióxido de carbono gaseoso del autoclave a través de un conducto de purga con el fin de ajustar la presión interna del autoclave a 4 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 100 horas manteniendo la presión interna del autoclave a aproximadamente 4 MPa. Tras este período, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C y la presión interna del autoclave se retornó a la presión atmosférica purgando con cuidado el dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de purga, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento de aproximadamente el 17%.

Etapa (2): Operación en la que se añade hexanol que contiene el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) para formar sólidos, y los sólidos se eliminan por filtración, tras lo cual el filtrado resultante se somete a destilación, de modo que se obtiene carbonato de dihexilo como destilado

Tras la etapa (1), se añadieron cuidadosamente 10 g de hexanol que contenía el 1% en peso de agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se abrió el autoclave y se descubrió que la mezcla se había convertido en una suspensión blanca. Dicha suspensión se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) a fin de obtener sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz de 1 litro en forma de berenjena y se sometió a destilación con calentamiento. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol y carbonato de dihexilo. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 16%.

### Ejemplo 7

60 (Síntesis de carbonato de dimetilo)

Etapa (1): Preparación de carbonato de dimetilo a partir de dimetóxido de dibutilestaño y metanol

En un reactor de alta presión de 10 ml (fabricado y comercializado por Thar Designs Inc., EE.UU.) equipado con una válvula se cargaron 1,48 g (5 mmol) de dimetóxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 1,6 g (50 mmol) de metanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón; grado

deshidratado) y una bola de SUS (para agitar el contenido del reactor). El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente  $-68^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el reactor de alta presión 2,0 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, el reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a  $150^{\circ}\text{C}$  y con agitación durante 15 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una mezcla de reacción. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento de aproximadamente el 30%.

Etapa (2): Operación en la que se añade metanol que contiene agua a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) a fin de obtener una mezcla que presenta sólidos depositados, y en la que dicha mezcla que contiene sólidos se somete a destilación

A la mezcla de reacción (contenida en el reactor) obtenida en la etapa (1) se añadieron 2 ml de metanol que contenían el 10% en peso de agua, y el reactor se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$ ) durante aproximadamente 5 minutos. A continuación, se abrió el reactor y se descubrió que la mezcla se había convertido en una suspensión blanca. La suspensión blanca obtenida se transfirió a un matraz de 50 ml en forma de berenjena y se sometió a destilación con calentamiento. Mediante dicha destilación, se recuperaron el metanol y el carbonato de dimetilo. El rendimiento de carbonato de dimetilo fue del 29%.

#### Ejemplo 8

(Preparación de un metóxido metálico a partir de óxido de dibutilestaño y metanol por destilación azeotrópica de agua)

Se cargaron en un matraz de 200 ml de tres cuellos, equipado con una bomba de transferencia de líquidos y un condensador de Liebig conectado a una trampa, 2,5 g de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 32,0 g de metanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón; grado reactivo) y 100 ml de hexano (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón; grado reactivo). El matraz de tres cuellos se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a  $80^{\circ}\text{C}$  y la destilación se llevó a cabo con calentamiento durante 4 horas a la vez que se agitaba el contenido del matraz con un agitador. Durante la destilación, se midieron las cantidades de hexano y metanol extraídas del matraz de tres cuellos y se cargaron hexano y metanol frescos en dicho matraz por medio de la bomba de transferencia de líquidos en cantidades que fueron, respectivamente, las mismas que las cantidades de hexano y metanol extraídas del matraz, de tal modo que se mantuvieron constantes las cantidades de hexano y metanol dentro del mismo. Tras la destilación, el interior del matraz de tres cuellos se enfrió a  $30^{\circ}\text{C}$  y se extrajeron el hexano y el exceso de metanol del mismo por destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso y transparente. El líquido obtenido se sometió a un análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN del líquido obtenido, los picos se detectaron, respectivamente, en  $-174$  ppm y  $-180$  ppm.

Etapa (1): Operación en la que el metanol se añade al líquido obtenido anteriormente y la reacción se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono gaseoso a alta presión

En un reactor de alta presión de 10 ml (fabricado y comercializado por Thar Designs Inc., EE.UU.) equipado con una válvula se cargaron 0,66 g del líquido obtenido anteriormente (que contenía un compuesto organometálico), 1,6 g de metanol y una bola de SUS316 (para agitar el contenido del reactor). El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente  $-68^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el reactor de alta presión 2,8 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, el reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a  $160^{\circ}\text{C}$  y con agitación durante 15 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una suspensión blanca como mezcla de reacción. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento de aproximadamente el 6%.

Etapa (2): Aislamiento del carbonato de dimetilo

A la suspensión blanca (contenida en el reactor de alta presión) obtenida en la etapa (1) se añadieron 10 ml de metanol. A continuación, la mezcla resultante en el reactor de alta presión se transfirió a un matraz de 50 ml en forma de berenjena. El contenido de dicho matraz en forma de berenjena se sometió a destilación con calentamiento utilizando un baño de aceite que se mantuvo a  $90^{\circ}\text{C}$ . Mediante dicha destilación, se recuperaron el metanol y el carbonato de dimetilo, quedando un líquido residual en el matraz. El rendimiento de carbonato de dimetilo fue del 6%.

## Etapa (3): Síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico

El líquido residual que permaneció en el matraz tras la recuperación del carbonato de dimetilo mediante la destilación llevada a cabo en la etapa (2) se transfirió a un matraz de 100 ml de tres cuellos equipado con una bomba de transferencia de líquidos y un condensador de Liebig conectado a una trampa. En el matraz de tres cuellos se cargaron un agitador, 30 ml de hexano y 30 ml de metanol. El matraz de tres cuellos se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 80°C y la destilación se llevó a cabo con calentamiento durante 4 horas a la vez que se agitaba el contenido del matraz con el agitador. Durante la destilación, se midieron las cantidades de hexano y metanol extraídas del matraz de tres cuellos y se cargaron hexano y metanol frescos en dicho matraz por medio de la bomba de transferencia de líquidos en cantidades que fueron, respectivamente, las mismas que las cantidades de hexano y metanol extraídas del matraz, de tal modo que se mantuvieron constantes las cantidades de hexano y metanol dentro del mismo. Tras la destilación, el interior del matraz de tres cuellos se enfrió a 30°C y se extrajeron el hexano y el exceso de metanol del mismo por destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido viscoso y transparente. El líquido obtenido se sometió a un análisis de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. En el espectro de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN del líquido obtenido, los picos se detectaron, respectivamente, en -174 ppm y -180 ppm.

Ejemplo 9

## Etapa (1): Preparación de un éster carbónico a partir de dibutóxido de dibutilestaño y un alcohol

En un reactor de alta presión de 10 ml (fabricado y comercializado por Thar Designs Inc., EE.UU.) equipado con una válvula se cargaron 1,48 g (4 mmol) de dibutóxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 2,22 g (30 mmol) de butanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón; grado deshidratado), 1,38 g (30 mmol) de etanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón; grado deshidratado) y una bola de SUS (para agitar el contenido del reactor). El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente -68°C con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el reactor de alta presión 2,0 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, el reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 150°C y con agitación durante 22 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente 20°C y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvieron carbonato de etilbutilo, carbonato de dibutilo y carbonato de dietilo con unos rendimientos del 25%, el 10% y el 6%, respectivamente.

## Etapa (2): Recuperación de ésteres carbónicos por destilación de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1)

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se transfirió a un matraz de 50 ml en forma de berenjena y se sometió a destilación a presión reducida. Mediante dicha destilación, se recuperaron el etanol, el butanol y los ésteres carbónicos. Con respecto al rendimiento de los ésteres carbónicos, se obtuvieron el carbonato de etilbutilo, el carbonato de dibutilo y el carbonato de dietilo con unos rendimientos del 23%, el 8% y el 5%, respectivamente.

Ejemplo 10

Etapa (1): Operación en la que el metanol se añade a un líquido viscoso y transparente (que contiene un compuesto organometálico) que se obtiene básicamente del mismo modo que en el ejemplo 8, y se lleva a cabo una reacción en presencia de dióxido de carbono gaseoso de alta presión

En un reactor tubular de SUS316 (volumen: 8 ml; diámetro exterior: 12,7 mm; espesor de pared: 2,1 mm) equipado con un conducto de SUS316 y una válvula se cargaron 1,1 g de un líquido transparente viscoso (que contenía un compuesto organometálico) obtenido básicamente del mismo modo que en el ejemplo 8, 2,6 g de metanol y una bola de SUS316 (para agitar el contenido del reactor). El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente -68°C con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el reactor tubular 2,8 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono gaseoso. A continuación, el reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 150°C y con agitación durante 12 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente 20°C y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una suspensión blanca como mezcla de reacción. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dimetilo con un rendimiento de aproximadamente el 5%.



Ejemplo 11

(Preparación de un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi a partir de óxido de dibutilestaño y n-hexanol)

5 En un matraz de 300 ml en forma de berenjena equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark, se cargaron 24,9 g de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 40,9 ml de n-hexanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado reactivo) y 150 ml de tolueno (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado reactivo). El matraz se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 120°C y el contenido del mismo se sometió a reflujo con calentamiento durante 12 horas con agitación. Tras este período, el interior del matraz se enfrió a 80°C y se eliminó el exceso de n-hexanol del reactor por destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido que contenía 75,1 g de compuesto organometálico. A continuación, el líquido obtenido se sometió a un análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. En el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN del líquido, se detectó un pico atribuido al compuesto organometálico de fórmula (1) en -130 ppm y unos picos atribuidos al compuesto organometálico de fórmula (2), respectivamente, en -177 ppm y -186 ppm.

Etapa (1): Preparación de carbonato de dihexilo a partir de un compuesto organometálico y hexanol con introducción de dióxido de carbono gaseoso a presión atmosférica

20 En un matraz de dos cuellos equipado con un condensador se introdujo un tubo de inyección conectado a un filtro de bola de cristal (G2) (fabricado y comercializado por Vidrex Co., Ltd., Japón). Además, se introdujo un agitador en el matraz. En el matraz de dos cuellos se cargaron 0,75 g del líquido anteriormente obtenido (que contenía un compuesto organometálico) y 41 g de n-hexanol. A continuación, se inició la introducción de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza en el matraz a través del tubo de inyección con un caudal de 100 ml/min. El matraz se calentó utilizando un baño de aceite (que se mantuvo a 130°C) a la vez que se agitaba el contenido del matraz y se introducía en el mismo dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, obteniéndose carbonato de dihexilo. 288 horas tras el inicio del calentamiento del matraz, el rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 40%.

Ejemplo 12

30 (Preparación de un ciclohexilóxido metálico a partir de óxido de dibutilestaño y ciclohexanol por destilación azeotrópica de agua)

35 En un matraz de 500 ml en forma de berenjena equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark, se cargaron 5,1 g de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.), 80,1 g de ciclohexanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado reactivo) y 300 ml de tolueno (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado reactivo). El matraz se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 130°C y el contenido del mismo se sometió a reflujo con calentamiento durante 12 horas con agitación. Tras este período, el interior del matraz se enfrió a 80°C. Se eliminó el exceso de ciclohexanol del matraz por destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido que contenía 15,2 g de un compuesto organometálico. A continuación, el líquido obtenido se sometió a un análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. En el espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN del líquido, se detectaron picos atribuidos al compuesto organometálico de fórmula (2), respectivamente, en -176 ppm y -190 ppm.

45 Etapa (1): Preparación de carbonato de dicitclohexilo, en la que el ciclohexanol se añade al líquido obtenido anteriormente y se lleva a cabo una reacción en presencia de dióxido de carbono gaseoso a alta presión

50 En un reactor tubular de SUS316 (volumen: 8 ml; diámetro exterior: 12,7 mm; espesor de pared: 2,1 mm) equipado con un conducto de SUS316 y una válvula se cargaron 0,86 g del líquido obtenido anteriormente que contenía un compuesto organometálico, 1,0 g de ciclohexanol y una bola de SUS316 (para agitar el contenido del reactor). El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente -68°C con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el reactor 2,0 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono. El reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 130°C con agitación durante 14 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente 20°C y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una mezcla de reacción transparente. La mezcla de reacción transparente obtenida se analizó. Se determinó que el carbonato de dicitclohexilo se había obtenido con un rendimiento del 40%.

60

Ejemplo 13

## Preparación de carbonato de metiletilo

- 5 Etapa (1): Preparación de carbonato de metiletilo a partir de tetrametóxido de titanio, dióxido de carbono gaseoso, metanol y etanol

10 En un reactor de alta presión de 10 ml (fabricado y comercializado por Thar Designs Inc., EE.UU.) equipado con una válvula se cargaron 0,9 g (5 mmol) de tetrametóxido de titanio (fabricado y comercializado por AZmax. co., Japón), aproximadamente 0,9 g (30 mmol) de metanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado deshidratado), aproximadamente 1,4 g (30 mmol) de etanol (fabricado y comercializado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón; grado deshidratado) y una bola de SUS (para agitar el contenido del reactor).

15 El interior del reactor se enfrió hasta aproximadamente -68°C con una mezcla de hielo seco/etanol. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujeron cuidadosamente en el autoclave 2,0 g de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza, cuya presión se redujo a aproximadamente 2 MPa por medio de un regulador de presión conectado a la bomba de dióxido de carbono. El reactor se colocó en un baño de aceite que se mantuvo a 150°C con agitación durante 15 horas. Tras este período, el interior del reactor se enfrió hasta 20°C y la presión interna del mismo se retornó a la presión atmosférica purgando cuidadosamente el exceso de dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una suspensión blanca como mezcla de reacción. En la 20 mezcla de reacción, se obtuvieron carbonato de metiletilo, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo con unos rendimientos del 25%, el 3% y el 4%, respectivamente.

25 Etapa (2): Aislamiento de los ésteres carbónicos

La suspensión obtenida anteriormente se transfirió a un matraz de 50 ml en forma de berenjena y se sometió a destilación a presión reducida a 30°C. Mediante dicha destilación se recuperaron los ésteres carbónicos. Con respecto al rendimiento de los ésteres carbónicos recuperados, se obtuvieron el carbonato de metiletilo, el carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo con unos rendimientos del 23%, el 2% y el 3%, respectivamente.

Ejemplo comparativo

35 En este ejemplo comparativo, se intentó la preparación de carbonato de dimetilo a partir de óxido de dibutilestaño (que no presenta ningún enlace metal-oxígeno-carbono), metanol y dióxido de carbono gaseoso tal como se describe a continuación.

40 Se proporcionó un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) al que estaba conectado un conducto para la introducción de ácido carbónico líquido y dióxido de carbono gaseoso, un conducto de salida de destilados, un tubo de toma de muestras y un conducto para la introducción de nitrógeno gaseoso en el fondo del autoclave. En dicho autoclave de 200 ml, se cargaron 15,0 g (60 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, EE.UU.) y 48,1 g (1,5 mol) de metanol. Se cerraron todas las válvulas. A continuación, por medio de una bomba de dióxido de carbono gaseoso, se introdujo en el autoclave dióxido de carbono gaseoso, cuya presión se redujo a 5 MPa por medio de un regulador de presión conectado a dicha bomba. Se inició la agitación del contenido del autoclave y la temperatura interna del mismo se elevó a 160°C. Se introdujo 45 progresivamente ácido carbónico líquido en el autoclave a través de un conducto de alimentación a fin de ajustar la presión interna del autoclave a 22 MPa. A continuación, se llevó a cabo la reacción durante 16 horas manteniendo la presión interna del autoclave a aproximadamente 22 MPa. Tras este período, el interior del autoclave se enfrió hasta aproximadamente 30°C, y se llevó a cabo la purga del dióxido de carbono gaseoso, obteniéndose una suspensión blanca como mezcla de reacción. La mezcla de reacción obtenida se analizó por cromatografía de gases (CG). En el 50 análisis por CG, no se detectó carbonato de dimetilo en la mezcla de reacción.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

55 Mediante el procedimiento según la presente invención, se puede preparar un éster carbónico con un rendimiento elevado a partir de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono. Resulta ventajoso el hecho de que el dióxido de carbono no presenta toxicidad ni es corrosivo, y que no resulta costoso. Además, el procedimiento según la presente invención resulta ventajoso, no sólo por el hecho de que el compuesto organometálico se puede regenerar después de su utilización en dicho procedimiento y reciclarse a la etapa (1) del mismo, con lo que se elimina la aparición de residuos derivados del compuesto organometálico, sino también por el hecho de que no se necesita utilizar una gran cantidad de agente deshidratante, con lo que se 60 elimina la aparición de residuos derivados del mismo. En consecuencia, el procedimiento según la presente invención es comercialmente muy útil y tiene un alto valor comercial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un éster carbónico, que comprende:

5 (1) llevar a cabo una reacción entre un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono para obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado por la reacción,

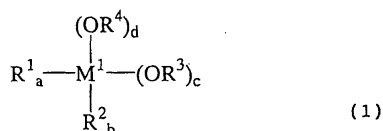
10 utilizándose dicho compuesto organometálico en una cantidad comprendida entre 1/50 y 1 vez la cantidad estequiométrica en relación con la cantidad de dicho dióxido de carbono,

(2) separar dicho éster carbónico de dicha mezcla de reacción para obtener un líquido residual, y

15 (3) hacer reaccionar dicho líquido residual con un primer alcohol a fin de obtener la formación, como mínimo, de un compuesto organometálico que presenta un enlace metal-oxígeno-carbono y la formación de agua, y eliminar dicha agua de dicho, como mínimo, un compuesto organometálico, en el que dicho, como mínimo, un compuesto organometálico obtenido en la etapa (3) se recupera para su reciclaje hacia la etapa (1),

20 en el que dicho compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:

un compuesto organometálico representado por la fórmula (1):



25 en el que:

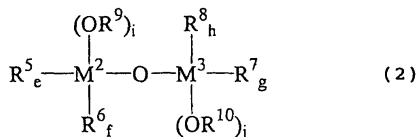
M<sup>1</sup> representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

30 cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representa independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> sin sustituir o sustituido;

35 cada R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>; y

40 cada uno de entre a y b es un entero comprendido entre 0 y 2, a + b = de 0 a 2, cada uno de entre c y d es un entero comprendido entre 0 y 4, y a + b + c + d = 4; y

un compuesto organometálico representado por la fórmula (2):



45 en el que:

50 cada uno de entre M<sup>2</sup> y M<sup>3</sup> representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo constituido por los elementos pertenecientes a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, a excepción del silicio;

cada R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> sin sustituir o sustituido;

- 5 cada R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> representa independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada o un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>; y
- e + f = de 0 a 2, g + h = de 0 a 2, cada uno de entre i y j es independientemente un entero comprendido entre 1 y 3, e + f + i = 3, y g + h + j = 3.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha reacción de la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura de 20°C o mayor.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha reacción de la etapa (1) se lleva a cabo en presencia de un segundo alcohol, que es idéntico o distinto al mencionado primer alcohol utilizado en la etapa (3).
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha separación de dicho éster carbónico, llevada a cabo en la etapa (2), se realiza en presencia de un tercer alcohol, que es idéntico o distinto al mencionado primer alcohol utilizado en la etapa (3).
- 20 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha separación de dicho éster carbónico, llevada a cabo en la etapa (2), se realiza, como mínimo, mediante un método de separación seleccionado entre el grupo constituido por destilación, extracción y filtración.
- 25 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha eliminación de dicha agua en la etapa (3) se lleva a cabo mediante separación por membrana.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que dicha separación por membrana es pervaporación.
- 30 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha eliminación de dicha agua en la etapa (3) se lleva a cabo mediante destilación.
- 35 9. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicho primer alcohol utilizado en la etapa (3) es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo constituido por un alcohol alquílico que presenta un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, un alcohol cicloalquílico que presenta un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un alcohol alqueno que presenta un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada y un alcohol aralquílico que presenta un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo y alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituidos, seleccionados entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificada y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>.
- 40 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que cada uno de entre dicho alcohol alquílico, dicho alcohol cicloalquílico, dicho alcohol alqueno y dicho alcohol aralquílico tiene un punto de ebullición más elevado que el punto de ebullición del agua.
- 45 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que dicho alcohol alquílico comprende, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo constituido por alcohol n-butílico, alcohol isobutílico y un alcohol alquílico que presenta un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada, y en el que dicho alcohol alqueno presenta un grupo alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada.
- 50 12. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que cada uno de entre R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la fórmula (1) y de R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> en la fórmula (2) representa independientemente un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada o un grupo alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificada.
- 55 13. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que, en la etapa (1), dicho compuesto organometálico se utiliza, como mínimo, en una forma seleccionada entre el grupo constituido por una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.
- 60 14. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que cada M<sup>1</sup> en la fórmula (1) y cada M<sup>2</sup> y M<sup>3</sup> en la fórmula (2) representan un átomo de estaño.
15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además, tras la etapa (3), una etapa (4) en la que dicho, como mínimo, un compuesto organometálico recuperado en la etapa (3) se recicla a la etapa (1), seguido por la repetición una o más veces de una secuencia de etapas (1) a (4).
- 65 16. Procedimiento, según la reivindicación 15, en el que dicho compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) se obtiene a partir de un óxido organoestánnico y un alcohol.

Fig. 1

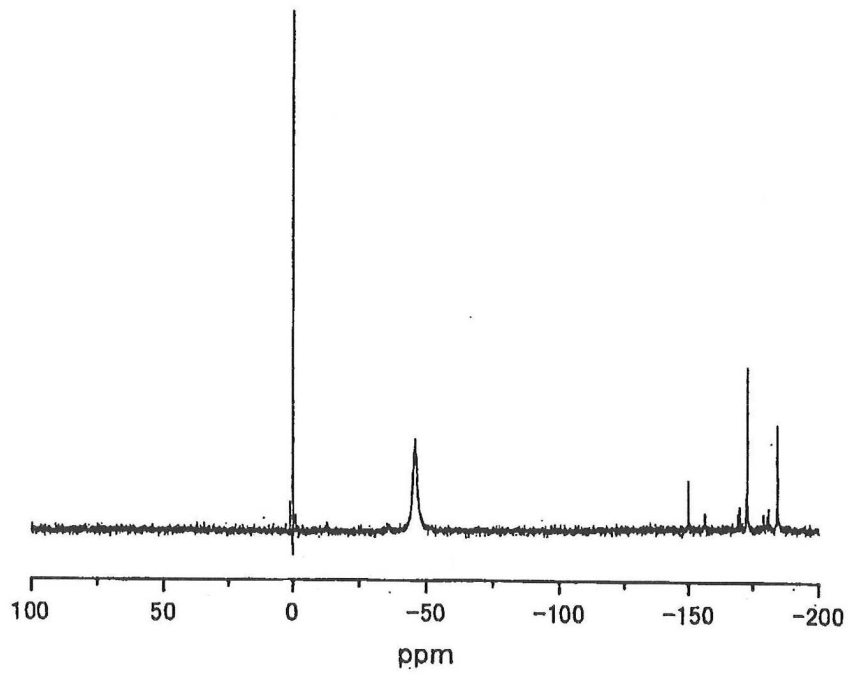


Fig. 2

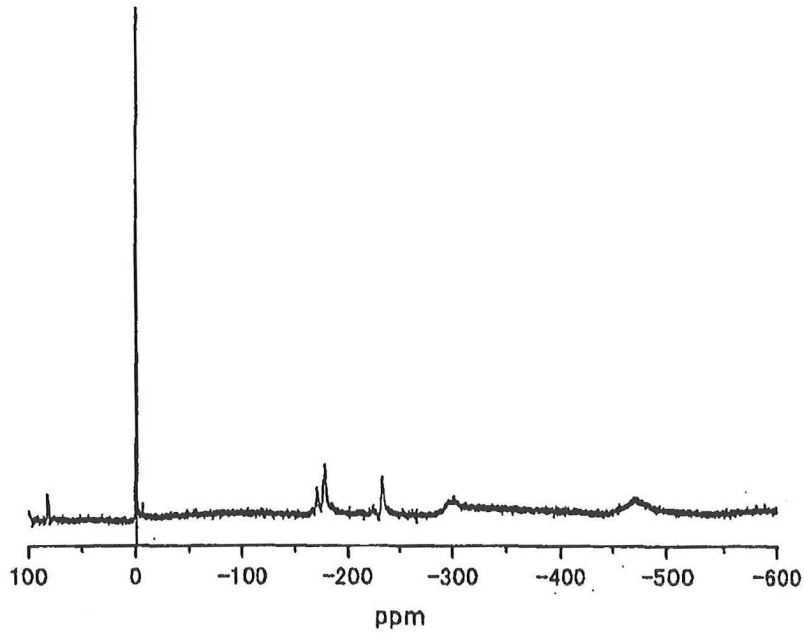


Fig. 3

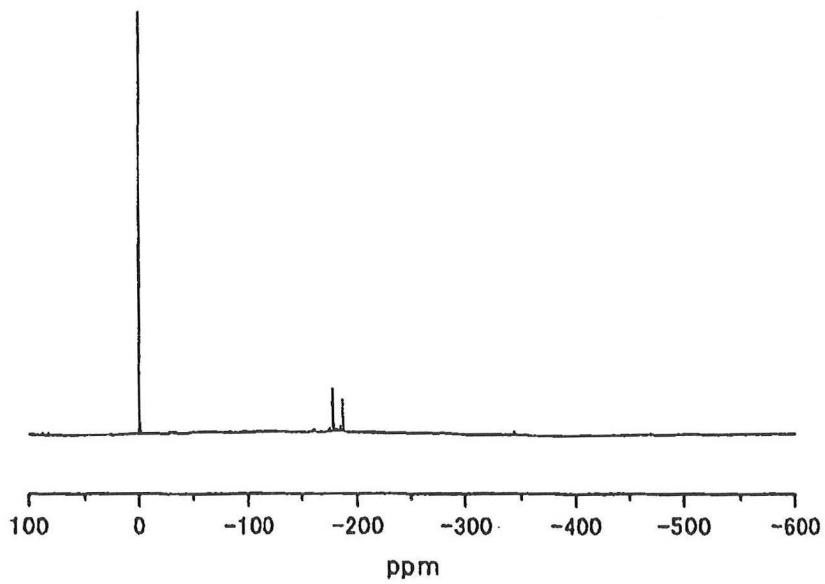


Fig. 4

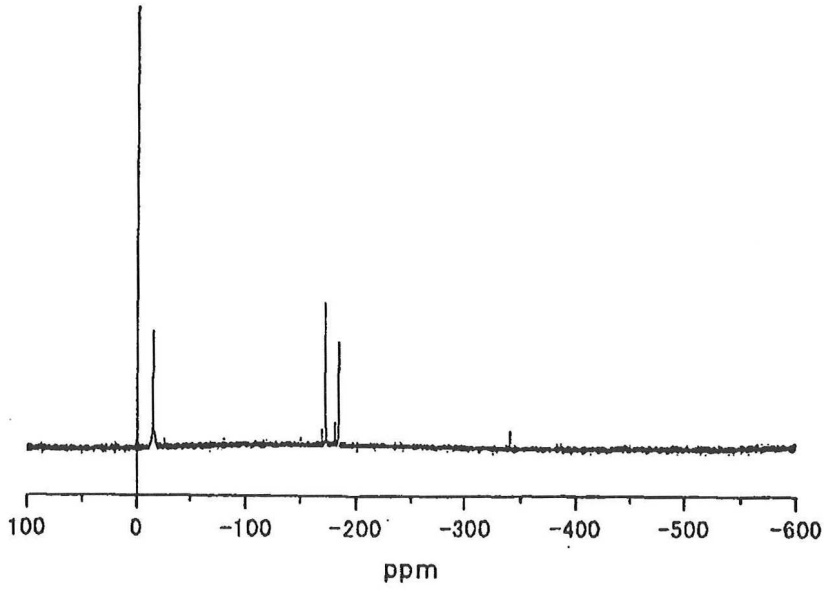


Fig. 5

