

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 128**

51 Int. Cl.:
C07D 317/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06742786 .4**
- 96 Fecha de presentación: **04.05.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1881971**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **Carbonato de vinileno de alta pureza así como un procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno**

30 Prioridad:
12.05.2005 DE 102005021967

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2012

73 Titular/es:
**SALTIGO GMBH (100.0%)
BUSINESS-PARK KATZBERG
KATZBERGSTRASSE 1
40764 LANGENFELD, DE**

72 Inventor/es:
**LANGER, REINHARD;
WAGNER, PAUL y
GRZINIA, HEINRICH**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 128 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

Carbonato de vinileno de alta pureza así como un procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno. El carbonato de vinileno (CV) es un producto intermedio importante para la fabricación de productos químicos, productos farmacéuticos, agentes fitoprotectores y especialmente para polímeros, lacas y electrolitos de baterías.

El carbonato de vinileno se fabrica según una metodología conocida mediante la escisión de cloruro de hidrógeno del carbonato de cloroetilenglicol mediante aminas terciarias, especialmente trietilamina.

El carbonato de cloroetilenglicol se obtiene mediante cloración radicalica de carbonato de etilenglicol por medio de cloro o cloruro de sulfurilo.

Esta síntesis la publicaron por primera vez en 1953 Newman y Addor (JACS, 1953, pág. 1263; JACS 1955, pág. 3789).

El carbonato de etilenglicol (CE) se fotocloró mediante luz ultravioleta a 60-70 °C en masa y se purificó el CCE generado mediante destilación a vacío.

Newman y Addor obtuvieron CV mediante eliminación con trietilamina en éter a ebullición, calentando la mezcla durante una noche.

Se realizó el aislamiento mediante separación por filtración del cloruro de trietilamonio y posterior destilación, que proporcionó un CV bruto con un 59 % de rendimiento, que tuvo que purificarse mediante destilación adicional.

El documento JP 2000/026449 describe una eliminación en disolventes de alto punto de ebullición (P.e. 170-300 °C). Se hace reaccionar explícitamente con trietilamina en carbonato de dibutilo durante 20 horas a 50 °C. Después de la separación por filtración del cloruro de amonio y la separación por destilación de la trietilamina en exceso, se aísla el CV bruto mediante destilación simple. Para eliminar las impurezas de amina, se añade el CV sobre una columna de gel de sílice. Finalmente, se lleva a cabo una destilación fina. El contenido de cloro del CV así obtenido se indica a 29 ppm, mientras que las muestras comparativas contienen >3000 ppm. El rendimiento asciende al 56 %.

El documento DE-A 19.955.944 reivindica la eliminación en CE como disolvente (P.e. 243-244 °C). Se dispone el CCE en CE y se hace reaccionar durante 1,5 horas mediante la adición de trietilamina a 60 °C. Después de la separación por destilación de la trietilamina en exceso a 40 °C y la evaporación sobre un evaporador de capa fina a 100 °C, se obtiene una mezcla incolora de CV y CE con un 73 % de rendimiento. No se dan datos sobre la pureza.

Las reacciones de CCE en fase líquida proporcionan, después de la separación por filtración de las sales y la separación destilativa simple del disolvente y otras impurezas, un carbonato de vinileno bruto que está contaminado con restos de cloracetaldehído, carbonato de cloroglicol, carbonato de dicloroglicol y otros compuestos orgánicos que contienen cloro en cierta medida.

Johnson y Patton describen en JOC, 1960, pág. 1042, la reacción de CCE con rellenos sólidos de catalizadores de CaSO₄ en fase gaseosa a 250 °C y 6,67-8 kPa.

Los catalizadores se desactivan muy rápido y alcanzan en el mejor caso una conversión del 35-40 % con una selectividad del 40-45 %. Temperaturas mayores o menores conducen a menor conversión. Los catalizadores pueden regenerarse mediante calcinación.

El carbono activado granulado y el óxido de aluminio activado granulado proporcionan solo productos en forma gaseosa.

El documento DE-A 1.135.452 describe la escisión de HCl de CCE a 300-400 °C. El CCE se conduce en forma gaseosa sobre un material de soporte inerte que está recubierto con elementos de los grupos IB, IIB o VIII B del sistema periódico o sus sales u óxidos. Preferiblemente, se usan los cloruros de hierro, cobalto o cobre, con especial preferencia el cloruro de cadmio. Son materiales de soporte adecuados son piedra pómez y silicatos con granulación de 4 a 8 mm.

Los catalizadores se procesan como rellenos estacionarios a presión normal o baja presión y a una temperatura de 270 a 450 °C, preferiblemente de 300-400 °C.

Se describe explícitamente el comportamiento de CdCl₂ sobre piedra pómez. El catalizador es claramente más estable con aprox. 270 horas y más selectivo con el 74 % que los catalizadores de contacto de CaSO₄.

La carga ascendía a 0,15 kg de CCE por l de catalizador y hora y la corriente de gas inerte se encontraba entre 27 y 67 l por kg de CCE. La conversión media ascendía al 87 %.

El catalizador puede calcinarse a 500 a 700 °C con aire.

El procedimiento en fase gaseosa para la fabricación de carbonato de vinileno proporciona después de una destilación simple un carbonato de vinileno bruto que es muy parecido al del procedimiento líquido respecto a las impurezas.

5 Con respecto al gasto de purificación destilativa, los datos de la bibliografía son inexactos, de modo que no puede valorarse el gasto practicado en un caso individual ni las pérdidas de rendimiento por la purificación.

Es de gran importancia industrial una alta pureza del CV, especialmente para aplicaciones de polimerización y aditivo de electrolitos de batería.

10 Se describe en el documento US 2.873.230 que el CV fabricado con el procedimiento de Newman y Addor no puede purificarse suficientemente con una columna de 80 platos para copolimerizar con acetato de vinilo, y en la homopolimerización se consiguen pesos moleculares insuficientes.

Las impurezas que contienen cloro son responsables de ello. Es objeto de la solicitud un procedimiento de purificación que consiste en evaporar el CV de destilación fina y alimentarlo en forma gaseosa a un tratamiento térmico a 200 a 450 °C. El CV así obtenido se somete de nuevo a destilación fina hasta que se alcanza una pureza tal para resultados de polimerización satisfactorios.

15 Huang *et al.* describen en Chin. J. Polm. Sci. (1990) 8 (3), 197-203 que se fabrica CV según el procedimiento de Newman y Addor, después de su aislamiento mediante filtración y separación por destilación del disolvente, se agita durante 1 hora con NABH₄ aprox. al 4 % a 64 °C y se somete solo entonces a una destilación fina. Este procedimiento debe repetirse para obtener un material polimerizable estable al descoloramiento.

20 Ninguno de los artículos bibliográficos se refiere exactamente al contenido de impurezas que permanece en el VC puro. Las pérdidas por el procedimiento de aislamiento están igualmente omitidas.

25 El documento GB-A 899.205 describe la purificación de CV fabricado según Newman y Addor mediante cristalización en fase fundida repetida. Para conseguir polímeros de alto peso molecular, debe usarse un CV con un punto de fusión mayor de 21 °C, que se obtiene mediante una cuádruple cristalización. Tampoco aquí se refiere directamente a la pureza del CV, e igualmente poco al residuo de las aguas madre. Ya que el CV se fabricó como se describe en JACS 75, 1263 (1953), se usó CV destilado en la cristalización.

30 Zief y Ruch describen en el Journal of Chemical Education (1963, vol. 40, pág. 351-2) la purificación de CV mediante fusión por zonas. Un monómero con un punto de fusión de 22 °C y un contenido de cloro del 1-1,8 % alcanza, después de varias fusiones por zonas, un contenido de cloro de 500 ppm; después de 3 ciclos adicionales por el aparato de fusión por zonas, el CV alcanza un contenido de cloro de 50 ppm. Cuanto más contaminado está el CV, más ciclos de fusión por zonas necesita el material, por tanto, los autores consideran razonable una destilación previa.

35 El documento JP 2002-322171 describe la combinación de destilación y cristalización para la purificación de CV. Para la cristalización, se reivindican mezclas de disolventes de un componente aromático y un hidrocarburo alifático. El rendimiento por destilación y cristalización en los ejemplos es del 60 y el 83 %. La pureza se encuentra por encima de 99,95 %. Permanecen en el CV impurezas de carbonato de etilenglicol de 400 y 25 ppm y contenidos de cloruro de 15 ppm.

40 El documento JP 2002-346303 describe la cristalización de CV a partir de soluciones mediante la minimización de los cristales adheridos a la pared del recipiente. Se usan como disolvente mezclas de tolueno y hexano. Se describen purezas del 99,8 % hasta el 99,93 % a rendimientos del 14 % hasta el 81 %.

El documento JP 2002-226475 describe la cristalización de CV a partir de mezclas de disolventes que están formadas por un disolvente polar y/o un componente aromático y un hidrocarburo alifático. En los ejemplos, se recuperan mezclas de tolueno-hexano. Con un 93,2 % de rendimiento, se obtiene un CV al 99,94 % que contiene 11 ppm de cloruro.

45 En las solicitudes, para purificación mediante cristalización, se trabaja con grandes cantidades de disolventes o el proceso de cristalización debe repetirse varias veces para conseguir altas purezas.

Cuando se trabaja con disolvente, el CV debe destilarse de nuevo al final, si se quieren retirar los considerables restos de disolvente del CV.

Ha de observarse que los procedimientos de análisis para la determinación de la pureza no se describen con detalle en la bibliografía, de modo que los datos de pureza no son inequívocos.

50 El CV puro no estabilizado tiende a la polimerización, por tanto comercialmente se añaden estabilizantes como BHT (= butilhidroxitolueno). Cuanto más puro es el monómero, más sensible es frente a la formación de polímeros indeseados.

Sorprendentemente, se ha encontrado que se alcanza un mayor grado de pureza cuando antes de la destilación fina se lleva a cabo un tratamiento térmico simple con urea. Esto es válido independientemente de si el CV industrial se obtuvo mediante eliminación en fase líquida o en fase gaseosa. Si se alimenta este CV a una cristalización en estado fundido, se obtiene CV de máxima pureza, las aguas madre así producidas se reciclan a las etapas de purificación previas, de modo que aparecen solo pérdidas mínimas de CV.

Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno en el que el carbonato de vinileno a purificar

a) se pone en contacto con el 0,1 al 30 % en peso de urea, referido al carbonato de vinileno, a una temperatura en el intervalo de 25 a 180 °C,

b) se separa por filtración el sólido precipitado eventual,

c) se destila el carbonato de vinileno así purificado por una columna y

d) el carbonato de vinileno purificado se produce mediante cristalización en estado fundido del destilado.

El tratamiento térmico de la etapa a) se realiza la mayoría de veces con agitación a temperaturas entre 25 y 180 °C, preferiblemente entre 60 y 160 °C, con especial preferencia entre 90 y 140 °C.

Respecto al carbonato de vinileno, se añaden 0,1-30 % en peso, preferiblemente 1-10 % en peso, con especial preferencia 2-6 % en peso, de urea.

La adición de urea puede realizarse en presencia o sin adición de disolventes. Han de citarse como disolventes, por ejemplo, dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilformamida y DMSO.

Después del tratamiento térmico, se separa por destilación el carbonato de vinileno del residuo en la etapa c). Esto puede suceder por destilación por lotes de un recipiente por una columna con al menos 10, preferiblemente al menos 20, con especial preferencia al menos 30 platos.

Son adecuadas como configuraciones de columna todas las posibilidades conocidas por el especialista, por ejemplo, platos con campanas, platos perforados y además rellenos empaquetados como, por ejemplo, anillos de Raschig, anillos de tipo Pall, sillas Berl y además estructuras de canales cruzados como, por ejemplo, los empaquetamientos de las compañías Sulzer y Montz.

Se reúnen ventajosamente las fracciones primarias de la destilación fina ricas en productos volátiles producidas mediante el procedimiento según la invención y se destilan separadamente para una descarga con pocas pérdidas de cada producto volátil, volviéndose a reciclar el CV así obtenido para tratamiento térmico a la etapa a) y/o para destilación fina a la etapa b).

El CV así obtenido se somete a una cristalización en estado fundido en el procedimiento según la invención de la etapa d), con un contenido entre el 99,0 y el 99,99, preferiblemente entre el 99,5 y el 99,9 %.

La cristalización en estado fundido puede llevarse a cabo en instalaciones industriales, como son conocidas por el especialista, citándose especialmente un cristizador de haz de tubos.

El CV se produce con muy alta pureza después del aislamiento, con contenidos de cloruro residuales < 10 ppm.

Las aguas madre producidas en la cristalización, preferiblemente incluso el líquido de fusión, pueden reciclarse directamente para destilación a la etapa c) y/o para tratamiento térmico a la etapa a).

Sorprendentemente, se ha encontrado que el CV no estabilizado en estado sólido es almacenable sin cambios durante largo tiempo.

A continuación, se ilustra el procedimiento según la invención mediante varios ejemplos, no entendiéndose sin embargo los ejemplos como limitación del alcance de la invención.

Ejemplos:

Aparatos usados:

El aparato de destilación estaba compuesto por un vaso con rectificación plana de 15 l calentado por aceite con agitador de ancla, columna, separador por reflujo, condensador y un dispositivo para fijar un vacío constante. Antes de la bomba de vacío, se encontraba una trampa de condensación enfriada a -78 °C. El vaso con rectificación plana, la columna, el separador por reflujo y el condensador eran de vidrio, el agitador de ancla de teflón.

La columna tenía un empaquetamiento DX de 1500 mm de longitud de Hastelloy C de Sulzer, con un diámetro de 50 mm. Los empaquetamientos de este tipo tienen rendimientos de separación de entre 15 y 30 platos por metro.

El aparato se inertizó siempre con nitrógeno antes y después de la alimentación y antes del funcionamiento.

Ejemplo 1 Purificación de CV:

Se usó como materia prima un CV bruto esencialmente exento solo de impurezas poliméricas mediante una destilación previa sin columna.

- 5 Este CV bruto estaba aprox. al 97 % y tenía un contenido de cloro orgánico e inorgánico de aprox. el 0,5 al 1 %.

Se realizó el análisis de cromatografía de gases mediante un HP 6890. Se separó mediante una CP-Sil 8 CB de 50 m de longitud con un DI de 0,53 mm y un DR de 1,0 μ m.

El gas portador era nitrógeno con una presión inicial de $3,5 \times 10^4$ Pa. Se accionó el inyector con un flujo de 138 ml/min y un separador de 30/1. Se inyectó 1 μ l de CV puro.

- 10 La temperatura del inyector ascendía a 220 °C, la temperatura del detector a 320 °C. El programa de temperatura empezaba con 50 °C y calentaba a 5 °C/min hasta 250 °C.

Se valoró según el procedimiento de % normalizado.

1ª Etapa del procedimiento: Tratamiento con urea a 140 °C, filtración con succión y dilución con NMP:

- 15 Se combinaron 12060 g de CV bruto con 200 g de urea y se agitaron en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a 140 °C. Después de enfriar a aprox. 30-40 °C, se separaron por filtración 235 g de sólido, se transfirieron 11743 g de líquido al aparato de destilación anteriormente descrito y se combinaron con 1000 g de NMP.

Se calentó a reflujo la mezcla aprox. a 3.500 Pa de presión y a continuación se separó por destilación la fracción primaria con una relación de reflujo de 30/1.

- 20 Al cabo de 2,5 horas, se produjeron así aprox. 160 g de destilado, que según el análisis de CG consistía en un 96 % de CV. En las siguientes 3,5 horas, se produjeron aprox. 400 g de un destilado que consistía en un 97,5 % de CV, seguido de aproximadamente 470 g de destilado con un contenido de CV del 99,4 %, que se destilaron al cabo de 2,5 horas.

Se redujo ahora la fracción principal con una relación de reflujo de 5/1. En 26 horas, se destilaron aproximadamente 9600 g de un CV al 99,9 % que tenían un contenido de cloro menor de 50 ppm.

- 25 Permanecieron aprox. 1100 g de caldera, con un contenido de CV de menos del 0,5 %.

La trampa de condensación quedó prácticamente vacía.

El balance de masas era prácticamente cuantitativo, se recuperó un 93 % del CV.

Se produjo un 84 % del carbonato de vinileno en la fracción principal.

2ª Etapa del procedimiento: Cristalización en cristizador estático:

- 30 El cristizador consistía en un tubo de vidrio termostatzado de 400 mm de longitud con un diámetro interno de 30 mm. En el extremo inferior, se colocó una placa perforada para la fijación de cristales y una válvula de descarga para las aguas madre. Bajo la válvula de cierre, se encontraba un colector distribuidor barrido con argón. En el extremo superior, podía renovarse la fase gaseosa mediante barrido con argón y además era suficiente con un dedo de plástico enfriable en el espacio interno, con cuya ayuda podía iniciarse selectivamente la cristalización.

- 35 Se rellenó el cristizador con 302 g del destilado de la 1ª etapa del procedimiento y se desplazó la fase gaseosa mediante barrido con argón. Se enfrió el carbonato de vinileno con un circuito de aceite enfriado a 19 °C. Se puso entonces en marcha la cristalización mediante enfriamiento del dedo frío y se dejó proceder durante 4 horas.

Se observa una rápida propagación del frente cristalino desde el dedo frío por toda la superficie del intercambiador de calor. Los cristales crecían entonces notablemente compactos hacia dentro.

- 40 Después de 4 horas, se descarga mediante la apertura de la válvula del extremo inferior en primer lugar el líquido por debajo de la placa perforada a la parte no enfriada del tubo y después las aguas madre, y se recogen por separado. A continuación, se cambió de nuevo el colector y se calentó con la válvula abierta durante 1 hora con un gradiente lineal del circuito de aceite a 22 °C y se mantuvo durante otra hora a 22 °C, purificándose los cristales mediante sinéresis. Para terminar, se fundió la fracción principal a 30 °C en otro colector.

- 45 El reactante estaba aprox. al 99,9 %, tenía un contenido de cloro < 50 y un contenido de agua de aprox. 100 ppm.

Se recogieron 24 g de fracción primaria con un contenido de CV del 99,8 7 %, un contenido de cloro de aprox. 110 ppm y un contenido de agua de aprox. 230 ppm.

ES 2 390 128 T3

Se produjeron 56 g de aguas madre con un contenido de CV de 99,8 %, un contenido de cloro de 160 ppm y un contenido de agua de 330 ppm.

El exudado pesaba 35 g, tenía un contenido de un 99,9 % de CV, 70 ppm de cloro y de 110 ppm de agua.

5 La fusión de producto pesaba 187 g, tenía un contenido de 99,99 % de CV, se encontraba en el límite de detección de cloro, con 3 ppm, y contenía 10 ppm de agua.

Las aguas madre, la fracción primaria y el exudado pueden reciclarse directamente al tratamiento con urea o a la destilación y no tienen por tanto pérdidas.

Ejemplo 2 Comparación de las propiedades del CV líquido y sólido:

10 Se almacenaron muestras de carbonato de vinileno purificadas según el ejemplo 1 no estabilizadas con exclusión de luz como líquido a 20 °C y en forma cristalina a 5 °C.

CV líquido:

Las muestras no estabilizadas de carbonato de vinileno muestran después de 70 días amarilleamientos de débiles a fuertes y la aparición de turbidez débil. El contenido, medido con ISTD cae hasta un 96 %. El carbonato de vinileno de alta pureza no estabilizado en estado líquido no es estable al almacenamiento.

15 CV sólido:

Las muestras almacenadas a 5 °C en estado sólido eran todas incoloras y transparentes, también después de 365 días después de la fusión. Los análisis no mostraron modificaciones de la calidad. El carbonato de vinileno no estabilizado es estable al almacenamiento en estado sólido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno, en el que el carbonato de vinileno a purificar
 - a) se pone en contacto con el 0,1 al 30 % en peso de urea, referido al carbonato de vinileno, a una temperatura en el intervalo de 25 a 180 °C.
- 5 b) se separa por filtración el sólido eventualmente precipitado,
 - c) se destila por una columna el carbonato de vinileno así purificado y
 - d) el carbonato de vi enileno purificado se produce mediante cristalización en fase fundida del destilado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la urea se añade al carbonato de vinileno al 1 al 10 % en peso, referido al carbonato de vinileno.