

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 230**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06724705 .6**
- 96 Fecha de presentación: **04.05.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1881970**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de carbonato de vinileno**

30 Prioridad:  
**12.05.2005 DE 102005021966**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2012**

73 Titular/es:  
**SALTIGO GMBH (100.0%)  
Business-Park Katzberg Katzbergstrasse 1  
40764 Langenfeld , GB**

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

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 390 230 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 la purificación de carbonato de vinileno

La presente invención se refiere a la purificación industrial de carbonato de vinileno (CV).

5 El carbonato de vinileno es un producto intermedio importante para la producción de productos químicos, productos farmacéuticos, agentes fitoprotectores y especialmente para polímeros, lacas y electrolitos de baterías.

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

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

10 Newman y Addor publicaron por primera vez esta síntesis en 1953 (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 consiguieron CV mediante eliminación con trietilamina en éter a ebullición, calentando la mezcla durante una noche.

15 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.

20 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 %.

25 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.

30 Las reacciones de CCE en fase líquida proporcionan, después de la separación por filtración de las sales y la separación destilativa sencilla 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 CaSO<sub>4</sub> en fase gaseosa a 250 °C y 6,67-8 kPa.

35 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.

40 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 VIIIB 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 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.

45 Se describe explícitamente el comportamiento de CdCl<sub>2</sub> sobre piedra pómez. El catalizador es claramente más estable con aprox. 270 horas y más selectivo con un 74 % que los catalizadores de contacto de CaSO<sub>4</sub>.

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 producción 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 preparado 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 prepara 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 NABH<sub>4</sub> 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 Es conocido por el documento JP 2002-322171 un procedimiento en el que puede cristalizarse CV a partir de una mezcla de disolventes de tolueno/hexano y destilarse entonces por una columna después de un doble lavado.

Los artículos bibliográficos citados no se refieren exactamente al contenido de impurezas que queda en el CV puro. Las pérdidas por el procedimiento de aislamiento están igualmente omitidas.

Es por tanto objetivo de la invención la provisión de un procedimiento para la purificación destilativa de carbonato de vinileno.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado que se consiguen las propiedades destilativas deseadas del CV 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.

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

30 a) se pone en contacto con el 0,1 al 30 % en peso de un compuesto orgánico con al menos un enlace nitrógeno-hidrógeno amídico, eventualmente con adición de disolvente, a una temperatura en el intervalo de 25 a 180 °C,

b) se separa por filtración el sólido eventualmente precipitado,

c) y se obtiene el carbonato de vinileno purificado mediante destilación en columna a partir de la solución restante.

35 El tratamiento térmico de la etapa a) se realiza 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 el 0,1-30 % en peso, preferiblemente el 1-10 % en peso, con especial preferencia el 2-6 % en peso, de urea.

La adición de urea puede realizarse en presencia o sin adición de disolventes. Pueden usarse como disolventes en la etapa a) dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida o DMSO.

40 Después del tratamiento térmico, se separa por filtración el sólido eventualmente precipitado y 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.

45 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.

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

50

**Ejemplos:**

5 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 ajustar un vacío constante. Antes de la bomba de vacío, se encontraba una trampa de condensación enfriada a -78 °C. El vaso con rectificación plana, columna, separador por reflujo y 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.

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

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 µm.

15 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 µl de CV puro.

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.

**Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)**

20 Se calentaron 7380 g de este CV bruto en el aparato anteriormente descrito a 3,4-3,5 kPa en primer lugar a reflujo completo, y se separó por destilación entonces la fracción primaria a una R/E de 50. A una temperatura de cabeza de 62 a 64 °C, se separaron por destilación en aprox. 40 horas fracciones con un peso total de aprox. 1460 g, que presentaban un contenido de 88 a 98 % de CV y un contenido de cloro mayor de 5000 ppm. La temperatura de caldera se elevó a este respecto de 66 a 70 °C.

25 A una temperatura de cabeza de 65 a 67 °C y una relación de reflujo de 5/1, se separaron entonces por destilación durante 21 horas fracciones con un peso en conjunto de aprox. 3700 g, que poseían un contenido de CV de aprox. un 99,5 % y un contenido de cloro de aprox. 1000 ppm.

La temperatura de caldera se elevó a este respecto de 70 a 71 °C, al final a 76 °C.

30 A continuación se destilaron durante 10 horas 220 g de CV con un contenido de aprox. un 99,2 %, que poseía un contenido de cloro > 2000 ppm.

La temperatura de caldera se elevó de 77 a 84 °C.

Al final, quedaron aprox. 100 g de caldera residuales con un contenido de aprox. un 20 % de CV.

Se encontraron en la trampa de condensación aprox. 400 g de CV con un contenido de un 37 %.

35 El balance de masas ascendía a 92 %, el balance de CV a aproximadamente el 78 %. Se obtiene un 64 % del material condensado como CV al 99,5 %.

**Ejemplo 2 (ejemplo según la invención)**

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.

40 Se calentó a reflujo la mezcla aprox. a 3,5 kPa de presión y a continuación se separó por destilación la fracción primaria con una relación de reflujo de 30/1.

45 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 de un 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.

## ES 2 390 230 T3

Quedaron aprox. 1100 g de caldera, con un contenido de CV de menos de un 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.

**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, dada el caso con la adición de disolvente,
  - b) se separa por filtración el sólido eventualmente precipitado,
  - c) y se obtiene el carbonato de vinileno purificado mediante una columna de destilación a partir de la solución restante.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade como disolvente en la etapa a) dimetilacetamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilformamida o DMSO.