

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 069**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2006 E 06742787 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1881972**

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

30 Prioridad:

**12.05.2005 DE 102005021968**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.12.2013**

73 Titular/es:

**SALTIGO GMBH (100.0%)  
51369 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**LANGER, REINHARD;  
BECKMANN, ANKE;  
WAGNER, PAUL;  
GRZINIA, HEINRICH;  
SCHNEIDER, MARIELOUISE, DR.;  
NOTHEIS, ULRICH;  
RODEFELD, LARS y  
MÜLLER, NIKOLAUS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

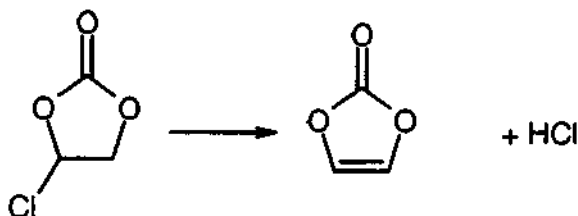
**ES 2 433 069 T3**

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 preparación de carbonato de vinileno

- 5 La presente invención se refiere a la preparación técnica de carbonato de vinileno (CV) mediante escisión de cloruro de hidrógeno a partir de carbonato de cloroetilenglicol (CCG) en fase líquida.



- 10 El carbonato de vinileno es un importante producto intermedio para la preparación de productos químicos, productos farmacéuticos, agentes fitoprotectores y, en particular, para polímeros, barnices y electrolitos de baterías.

El carbonato de vinileno se prepara, según la metodología conocida, mediante escisión de cloruro de hidrógeno a partir de carbonato de cloroetilenglicol mediante aminas terciarias, particularmente trietilamina.

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

- 20 Esta síntesis se publicó por primera vez en 1953 por Newman y Addor (JACS, 1953, pág. 1263; JACS 1955, pág. 3789).

El carbonato de etilenglicol (CG) se fotochloró mediante luz ultravioleta a 60-70 °C en sustancia y el CCG producido se purificó mediante destilación al vacío.

- 25 Newman y Addor obtuvieron CV por eliminación mediante trietilamina en éter en ebullición (punto de ebullición 35 °C), calentándose la mezcla durante una noche.

El aislamiento se realizó mediante retirada por filtración del cloruro de trietilamonio y destilación posterior que proporcionó, con un rendimiento del 59 %, un CV en bruto que se tuvo que purificar mediante destilación adicional.

- 30 El documento JP 2000/026449 describe la eliminación en disolventes de alto punto de ebullición (punto de ebullición 170-300 °C), explícitamente se hace reaccionar con trietilamina en carbonato de dibutilo durante 20 horas a 50 °C.

- 35 Después de la retirada mediante filtración del cloruro de amonio y la retirada mediante destilación del exceso de trietilamina se aísla CV en bruto mediante simple destilación. Para retirar las trazas de aminas se pasa el CV a través de una columna de gel de sílice. Finalmente se efectúa una destilación fina. Se indica que el contenido de cloro del CV obtenido de este modo es de 29 ppm, mientras que muestras comparativas contienen >3000 ppm. El rendimiento asciende al 56 %.

- 40 El documento DE-A 19955944 describe la eliminación en CG como disolvente (punto de ebullición 243-244 °C). Se dispone CCG en CG y se hace reaccionar durante 1,5 horas mediante adición de trietilamina a 60 °C. Después de la retirada mediante destilación del exceso de trietilamina a 40 °C y evaporación a través de un evaporador de capa fina a 100 °C se obtiene, con un rendimiento del 73 %, una mezcla incolora de CV y CG. No se realizan indicaciones acerca de la pureza.

- 45 Las reacciones de CCG en fase líquida se ven afectadas, sobre todo, por la facilidad de descomposición del CV que se menciona explícitamente en el documento DE-A 199 55 944 A1. Por encima de 60 °C, según esto, se descompone en el intervalo de horas y por encima de 80 °C, en minutos. Los polímeros que se producen a este respecto dificultan la separación de las sales y la descomposición exotérmica hace problemático el aumento de escala de tales procesos.

Es particularmente difícil que sean claramente más rápidas tanto la reacción de eliminación de CCG con trietilamina hasta dar CV y cloruro de amonio como la descomposición del VC con temperatura creciente.

- 55 Sería deseable un procedimiento que suministrase a bajas temperaturas mayores conversiones y selectividades y que posibilitase un aislamiento sencillo del CV y de la sal de amonio, no solo por una buena filtrabilidad de la sal y una buena capacidad de agitación de la mezcla de reacción.

Por tanto, el objeto de la invención es la facilitación de un procedimiento para la preparación de carbonato de vinileno en el que se pueda preparar el CV con un mayor rendimiento con un mejor aislamiento del CV a partir de la mezcla de reacción.

- 5 Sorprendentemente, se halló que se consiguen las propiedades buscadas del procedimiento cuando se trabaja sin disolvente o con muy poco disolvente, es decir, el propio carbonato de vinileno sirve de disolvente.

10 El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de carbonato de vinileno mediante escisión de cloruro de hidrógeno a partir de carbonato de cloroetilenglicol (CCG) con aminas terciarias, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a entre 30 y 60 °C en carbonato de vinileno como medio de reacción que contiene, dado el caso, además hasta el 50 % en peso de otro disolvente con respecto al medio de reacción.

15 La cantidad de disolvente inerte en la mezcla de reacción se sitúa por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 3 % en peso, de forma particularmente preferente por debajo del 1 % en peso, de forma muy particularmente preferente se trabaja sin disolvente. Las indicaciones de % en peso, a este respecto, se refieren al medio de reacción. Como disolventes inertes son posibles, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos del grupo de los alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o cicloalcanos así como benceno que está sustituido, dado el caso, varias veces con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o cicloalquilo, tales como, por ejemplo, tolueno o xileno, hidrocarburos halogenados del grupo de los clorobenzenos o cloroalcanos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> tales como, por ejemplo, clorobenceno o cloruro de metileno. Los  
20 disolventes pueden contener funciones éter, nitrilo y éster.

Es particularmente preferente del grupo de los hidrocarburos aromáticos tolueno, del grupo de los hidrocarburos halogenados cloruro de metileno, del grupo de los éteres MTBE y dietiléter del grupo de los nitrilos, acetonitrilo y del grupo de los ésteres, acetato de etilo como disolvente.

25 Pueden estar contenidas también mezclas de los disolventes.

30 Como medio de reacción se dispone CV impurificado dado el caso con disolvente y en el interior CCG y *terc*-amina, preferentemente trietilamina, a temperaturas entre 30 y 60 °C, preferentemente entre 40 y 50 °C se hacen reaccionar, preferentemente se aprovecha una parte de la mezcla en bruto aislada mediante filtración como medio de reacción.

35 Habitualmente se agita a la temperatura indicada durante un periodo de tiempo de 2 a 80, preferentemente de 4 a 40, de forma particularmente preferente de 5 a 15 horas.

La secuencia de la dosificación de los componentes en principio es discrecional, preferentemente se dispone amina en CV y se añade mediante dosificación CCG, de forma particularmente preferente el CCG y la amina se dosifican simultáneamente.

40 Una ventaja del procedimiento, además del buen rendimiento, es que la torta de filtración de la filtración del precipitado de cloruro de amonio no genera una gran resistencia a la filtración.

45 La sal de cloruro de amonio aislada mediante filtración se limpia, mediante lavado con un disolvente inerte, de la mezcla de reacción adherida. La mezcla de reacción en bruto y el filtrado de lavado se suministran a una destilación al vacío.

La polimerización radicalica de CV se puede suprimir mediante la adición de eliminadores de radicales, por ejemplo, BHT.

50 A continuación se aclara el procedimiento de acuerdo con la invención mediante algunos ejemplos, no habiéndose de entender, sin embargo, los ejemplos como limitación de la idea de la invención.

### Ejemplos:

#### 55 Ejemplo 1

60 En un matraz de esmerilado plano de 1 l controlado mediante termostato se dispusieron 150 g de carbonato de vinileno (aproximadamente al 99 %), 31,2 g de trietilamina (al 99 %) y 2 g de BHT y se controlaron mediante termostato hasta 39 °C, a continuación se dosificaron 283,5 g de trietilamina y 310 g de carbonato de cloroetilenglicol (al 98 %) en el intervalo de 3 h y, a este respecto, la temperatura interna se mantuvo por debajo de 45 °C mediante refrigeración. Después se continuó agitando durante 4 h con una temperatura interna de 41 a 38 °C.

Después se retiró mediante filtración al vacío a través de un filtro de Büchner a temperatura ambiente.

65 Se obtuvieron 283 g de un filtrado de CV en bruto al 82 %.

A continuación se lavó la torta de filtro 2 veces con, respectivamente, 150 ml de MTBE.

El primer filtrado de lavado contenía, según el análisis de CG, 70 g de CV.

5 El segundo filtrado de lavado contenía, según el análisis de CG, 4,3 g de CV.

En total, esto dio un rendimiento del 73 % de CV, retirado el CV dispuesto.

### **Ejemplo 2**

10

En un matraz de esmerilado plano de 1 l controlado mediante termostato se dispusieron 275 g de carbonato de vinileno (aproximadamente al 82 %) y 2 g de BHT y se controlaron mediante termostato hasta 37 °C, a continuación se añadieron mediante dosificación 360 g de trietilamina (al 99 %) y 400 g de carbonato de cloroetilenglicol (al 98 %) en 3 h y, a este respecto, la temperatura interna se mantuvo por debajo de 45 °C, seguido de una fase de agitación posterior de 4 h a 39 °C.

15

Después de la retirada mediante filtración de las sales a temperatura ambiente se obtuvieron 369 g de un filtrado de CV en bruto al 81 %.

20

A continuación se lavó la torta de filtro 2 veces con, respectivamente, 150 ml de tolueno.

El primer filtrado de lavado contenía, según el análisis de CG, 42 g de CV.

El segundo filtrado de lavado contenía, según el análisis de CG, 5,2 g de CV.

25

En total, esto dio un rendimiento del 74 % de CV, retirado el CV dispuesto.

La filtración de los precipitados de cloruro de amonio apenas se vio obstaculizada por adherencias. ¡Los reactores apenas presentaron sedimentos!

30

### **Ejemplo 3** (ejemplo comparativo)

35

En un matraz de esmerilado plano de 1 l controlado mediante termostato se dispusieron 150 g de MTBE, 31,2 g de trietilamina (al 99 %) y 2 g de BHT y se controlaron mediante termostato hasta 39 °C, a continuación se dosificaron 283,5 g de trietilamina y 310 g de carbonato de cloroetilenglicol (al 98 %) en el intervalo de 3 h y, a este respecto, la temperatura interna se mantuvo por debajo de 45 °C mediante refrigeración. Después se continuó agitando durante 4 h con temperatura interna de aproximadamente 44 °C.

40

Después se retiró mediante filtración a través de un filtro de Büchner a temperatura ambiente y se lavó nuevamente con 100 ml de MTBE.

Los líquidos combinados se destilaron. Se obtuvo a 55-62 °C una fracción ligera sin producto de 485 g.

45

A continuación, a 2 kPa (20 mbar) y 66-84 °C, se obtuvieron 92 g de un carbonato de vinileno en bruto al 95 %, lo que se correspondía con un rendimiento del 40,3 % del valor teórico.

### **Ejemplo 4** (ejemplo comparativo)

50

En un matraz de esmerilado plano de 1 l controlado mediante termostato se dispusieron 150 g de MTBE, 31,2 g de trietilamina (al 99 %) y 2 g de BHT y se controlaron mediante termostato hasta 39 °C, a continuación se dosificaron 283,5 g de trietilamina y 310 g de carbonato de cloroetilenglicol (al 98 %) en el intervalo de 3 h y, a este respecto, la temperatura interna se mantuvo por debajo de 45 °C mediante refrigeración. Después se continuó agitando durante 20 h con temperatura interna de aproximadamente 42 °C.

55

Después se retiró mediante filtración a través de un filtro de Büchner a temperatura ambiente y se lavó nuevamente con 100 ml de MTBE.

Los líquidos combinados pesaban 490 g y se destilaron. Se obtuvo a 55-62 °C una fracción ligera sin producto de 280 g.

60

A continuación, a 2 kPa (20 mbar) y 59-65 °C se obtuvieron 118 g de un carbonato de vinileno en bruto al 97,6 %, lo que se correspondía con un rendimiento del 52,9 % del valor teórico.

Quedaron 92 g de un alquitrán negro.

65

Ambos ensayos comparativos mostraron fuertes adherencias a la pared del recipiente y al agitador.

**Lista de los ensayos para el carbonato de vinileno**

LRA 6055  
LRA 6058  
LRA 6047  
LRA 6048  
LRA 6049  
LRA 6046  
LRA 7730  
LRA 7733

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de carbonato de vinileno mediante escisión de cloruro de hidrógeno a partir de carbonato de cloroetilenglicol (CCG) con aminas terciarias, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo a entre 30 y 60 °C en carbonato de vinileno como medio de reacción que contiene, dado el caso, además hasta el 10 % en peso de otro disolvente con respecto al medio de reacción.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla en bruto aislada mediante filtración se aprovecha como medio de reacción.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la sal de cloruro de amonio aislada mediante filtración se libera mediante lavado con un disolvente de la mezcla de reacción adherida.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la reacción se lleva cabo a temperaturas entre 40 y 50 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el disolvente adicional es MTBE, cloruro de metileno, tolueno o acetonitrilo.