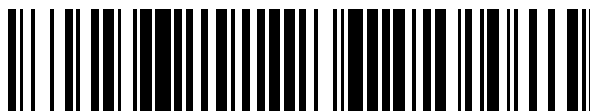


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 615**

51 Int. Cl.:

C07C 68/00 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

C07D 317/38 (2006.01)

C07D 319/06 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2008 E 08856520 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2218709**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato**

30 Prioridad:

03.12.2007 JP 2007312655

13.12.2007 JP 2007321773

13.08.2008 JP 2008208726

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

08.04.2014

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405 , JP**

72 Inventor/es:

**OKAMOTO, HIDEKAZU;
TAJIMA, KOUHEI y
OKAZOE, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 453 615 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 producción de un compuesto de carbonato.

5 Campo técnico

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato.

Técnica anterior

10 Como procedimientos para la producción de un compuesto de carbonato, se conocen los siguientes procedimientos (patente US nº 4.353.831).

15 (1) Un procedimiento para producir un carbonato cíclico haciendo reaccionar gas de dióxido de carbono con un óxido de alqueno en presencia de un catalizador (véase, por ejemplo, el documento 1 de patente).

(2) Un procedimiento para producir un carbonato de dialquilo o un carbonato cíclico haciendo reaccionar fosgeno (COCl_2) con un alcohol (véase, por ejemplo, el documento 2 de patente).

20 (3) Un procedimiento para producir un compuesto de carbonato mediante una reacción de intercambio de éster de un carbonato cíclico o carbonato de dimetilo con un alcohol en presencia de un catalizador de reacción de intercambio de éster (véase, por ejemplo, el documento 1 no de patente).

25 (4) Un procedimiento para producir un compuesto de carbonato mediante la reacción de cloroformiato de metilo con un alcohol (véase, por ejemplo, el documento 2 de patente).

Sin embargo, el procedimiento (1) conlleva un problema que sólo se producen carbonatos cíclicos y varios carbonatos no pueden producirse de forma selectiva.

30 El procedimiento (2) conlleva problemas de que las instalaciones de producción se corroen con cloruro de hidrógeno producido como subproducto; el fosgeno tiene toxicidad; y similares.

35 Dado que el procedimiento (3) es una reacción de equilibrio, conlleva problemas de que se debe utilizar un gran exceso de un alcohol para mejorar el rendimiento del producto objetivo; es difícil separar y eliminar un compuesto de carbonato asimétrico producida como subproducto; y similares.

El procedimiento (4) conlleva problemas de que las instalaciones de producción se corroen con el cloruro de hidrógeno producido como subproducto; y similares.

40 Además, como ejemplos de reacción de hexacloroacetona con un alcohol, se ha descrito los siguientes ejemplos.

(5) Un ejemplo de síntesis de tricloroacetato por la reacción de hexacloroacetona con metanol (Documento 2 no de patente).

45 (6) Un ejemplo en el que la formación de di(2-metil-2-propen-1-il) carbonato se confirma por la reacción de hexacloroacetona con 2-metil-2-propen-1-ol a temperatura ambiente o una temperatura más baja (Documento 3 no de patente).

50 (7) Un ejemplo en el que se forman un carbonato de alquileo cíclico y cloroformo por reacción de un compuesto diol vecinal (propilenglicol o similares) con hexacloroacetona en presencia de un catalizador básico (una sal de una base fuerte con un ácido débil) (Documento 3 de patente).

55 (8) Un ejemplo en el que se forman un carbonato de alquileo cíclico y cloroformo por la reacción de un compuesto de diol vecinal (propilenglicol o similares) con hexacloroacetona usando un catalizador de hidrosilicato de metal del grupo 2 o 3 (Documento 4 de patente).

Sin embargo, en el ejemplo (5), no se ha descrito la formación de un compuesto de carbonato.

60 En el ejemplo (6), se añade una pequeña cantidad de sodio metálico durante la reacción y el carbonato anterior se produce como subproducto en una cantidad de aproximadamente la mitad de la cantidad estequiométrica del metal sodio añadido. En cuanto a la reacción, se supone que se forma un compuesto de carbonato mediante la reacción de sodio metálico con un alcohol de partida y la posterior reacción del alcóxido de sodio formado con hexacloroacetona.

65 En los ejemplos (7) y (8), se ha descrito la formación de cloroformo y un compuesto de carbonato cíclico por la reacción de hexacloroacetona con un alcohol en la presencia del catalizador. Sin embargo, según la investigación

realizada por los presentes inventores, la velocidad de reacción de la reacción de formación de carbonato por ciclación intramolecular es muy alta en el caso de un compuesto de diol que tiene grupos hidroxilo adyacentes en una posición vecinal y es de esperar que la aplicación directa a las reacciones con otros dioles y monooles sea difícil.

5

Documento 1 de patente: JP-A-07-206847

Documento 2 de patente: JP-A-60-197639

Documento 3 de patente: patente US nº 4353831

Documento 4 de Patente: patente rusa nº 2309935

10

Documento 1 no de patente: *Journal of Catalysis*, 2006, vol. 241, nº 1, págs. 34-44

Documento 2 no de patente: *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, nº 8, págs. 1222-1225

Documento 3 no de patente: *Journal of Organic Chemistry*, 1979, vol. 44, nº 3, págs. 359-363

Descripción de la invención

15

Problemas que debe resolver la invención

La invención proporciona un procedimiento de producción novedoso capaz de producir selectivamente diversos tipos de compuestos de carbonato y sin ninguna inhibición con altos rendimientos sin necesidad de utilizar ninguno de los compuestos tóxicos tales como fosgeno y sin producir ningún gas corrosivo, tal como cloruro de hidrógeno.

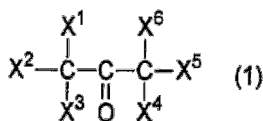
20

Medios para resolver los problemas

El procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención es un procedimiento para producir un compuesto de carbonato que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con un compuesto que tiene un grupo OH o un compuesto que tiene dos o más grupos OH en presencia de un catalizador para obtener un compuesto que tiene un enlace carbonato, en el que el catalizador comprende una sal halogenada:

25

30 [Producto quím. 1]



en la que X¹ a X⁶ representa cada uno un átomo de cloro.

35

La sal halogenada anterior comprende preferentemente uno o más miembros seleccionados de entre el grupo que consiste en sales halogenadas de metales alcalinos, sales halogenadas de metales alcalinotérreos, sales halogenadas de amonios, sales halogenadas de amonios cuaternarios y resinas de intercambio iónico que tienen una estructura de sal halogenada.

40

La sal halogenada anterior es preferentemente un fluoruro de un metal alcalino o un bromuro de amonio cuaternario.

En el procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención, se prefiere que la reacción se lleve a cabo en presencia del catalizador y un activador, en el que el activador es un catalizador ácido sólido.

45

El catalizador de ácido sólido comprende preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxidos de metal que tienen un punto ácido fuerte, heteropoliácidos y resinas de intercambio catiónico.

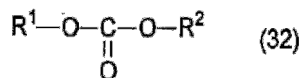
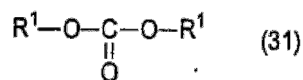
50

Los óxidos metálicos que tienen un punto ácido fuerte preferentemente comprenden por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de cerio (CeO₂/Ce₂O₃), óxido de circonio (ZrO₂), sílice-alúmina (SiO₂·A₂O₃), γ-alúmina (Al₂O₃), sílice-magnesia (SiO₂·MgO), sílice-óxido de circonio (SiO₂·ZrO₂), ZnO·ZrO₂ y Al₂O₃·B₂O₃.

55

El compuesto que tiene un enlace carbonato es preferentemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (31) o un compuesto representado por la siguiente fórmula (32).

[Producto quím. 2]

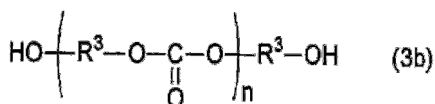
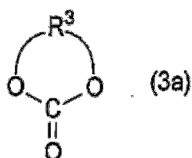


5 en las que R^1 y R^2 representan cada uno un grupo hidrocarburo alifático monovalente o un grupo hidrocarburo aromático monovalente, a condición de que R^1 y R^2 no sean el mismo grupo.

El compuesto que tiene un enlace carbonato es preferentemente un compuesto de carbonato cíclico representado por la fórmula (3a) siguiente o un compuesto de carbonato lineal representado por la fórmula (3b) siguiente.

10

[Producto quím. 3]



15 en las que R^3 representa un grupo hidrocarburo alifático divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente.

El compuesto que tiene un grupo OH comprende preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, 3-oxa-n-butanol y fenol.

20 El compuesto que tiene dos o más grupos OH comprende preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo seleccionado de entre etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-oxa-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol y 1,4-butanodiol.

Efectos provechosos de la invención

25 Según el procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato de la invención, varias clases de compuestos de carbonato se pueden producir selectivamente sin ninguna inhibición con altos rendimientos sin necesidad de utilizar ningún compuesto tóxico tal como fosgeno y sin producir ningún gas corrosivo, tal como cloruro de hidrógeno. Por otra parte, además de carbonatos cíclicos, se pueden producir fácilmente oligómeros o polímeros de carbonatos con un grupo funcional reactivo.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 En la presente memoria, el compuesto representado por la fórmula (1) se conoce como compuesto (1). Los compuestos representados por las demás fórmulas también se denominan de manera similar.

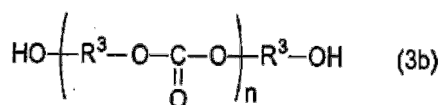
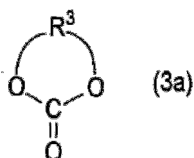
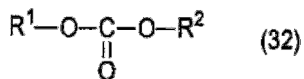
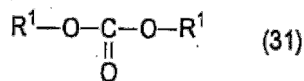
Compuestos de carbonato

40 Los compuestos de carbonato obtenidos por el proceso de producción de la invención son compuestos que tienen un enlace carbonato (-OC(=O)-O-).

Ejemplos de los compuestos de carbonato comprenden el compuesto (31), el compuesto (32), el compuesto (3a), el compuesto (3b), y el compuesto de carbonato ramificado que tiene dos o más grupos OH terminales (denominado en lo sucesivo compuesto de carbonato ramificado).

45

[Producto quím. 4]



5 (Compuesto (31))

R¹ representa un grupo hidrocarburo alifático monovalente o un grupo hidrocarburo aromático monovalente. Los R¹ en los lados izquierdo y derecho son iguales.

10 El grupo hidrocarburo alifático monovalente puede contener un átomo de oxígeno etérico.

El grupo hidrocarburo alifático monovalente puede ser lineal, ramificado o cíclico.

15 R¹ puede tener un sustituyente (excepto un átomo de flúor). Como sustituyente, se prefiere un átomo halogenada (excepto un átomo de flúor) en razón de la utilidad del compuesto (31).

20 Como grupo hidrocarburo alifático monovalente, se prefiere un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 6 átomos de carbono y, en razón de la utilidad del compuesto (31), se prefiere más un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo o un grupo t-butilo.

El grupo hidrocarburo aromático monovalente puede tener un sustituyente de un grupo hidrocarburo alifático o un grupo hidrocarburo aromático en los núcleos aromáticos.

25 Como grupo hidrocarburo aromático monovalente, se prefiere un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 16 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático monovalente comprenden un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo etilfenilo y un grupo naftilo, y el grupo fenilo se prefiere en razón de la utilidad del compuesto (31).

30 (Compuesto (32))

R¹ y R² representan cada uno un grupo de hidrocarburo alifático monovalente o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente y R¹ y R² no son el mismo grupo.

35 El grupo hidrocarburo alifático monovalente puede contener un átomo de oxígeno etérico.

El grupo hidrocarburo alifático monovalente puede ser lineal, ramificado o cíclico.

40 R¹ puede tener un sustituyente (excepto un átomo de flúor). Como sustituyente, se prefiere un átomo de halógeno (excepto un átomo de flúor) en razón de la utilidad del compuesto (32).

45 Como grupo hidrocarburo alifático monovalente, se prefiere un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden tener un átomo de oxígeno etérico, y, en razón de la utilidad del compuesto (32), se prefiere más un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo o un grupo 3-oxa-n-butilo.

El grupo hidrocarburo aromático monovalente puede tener un sustituyente de un grupo hidrocarburo alifático o un grupo hidrocarburo aromático en el núcleo aromático.

Como grupo hidrocarburo aromático monovalente, se prefiere un grupo hidrocarburo aromático que tiene 6 a 16 átomos de carbono.

5 Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático monovalente comprenden un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo etilo y un grupo naftilo, y un grupo fenilo se prefiere en razón de la utilidad del compuesto (32).

El compuesto asimétrico (32) es conocido por tener un punto de fusión más bajo que el del compuesto simétrico (31) y se prevé que sea superior en el caso en que se utiliza como disolvente o similar.

10 (Compuesto (3a))

El compuesto (3a) es un compuesto de carbonato cíclico.

15 R^3 representa un grupo hidrocarburo alifático divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente.

El grupo hidrocarburo alifático divalente puede contener un átomo de oxígeno etérico.

20 El grupo hidrocarburo alifático divalente puede ser lineal, ramificado o cíclico.

R^3 puede tener un sustituyente (excepto un átomo de flúor). Como sustituyente, se prefiere un átomo de halógeno (excepto un átomo de flúor) en razón de la utilidad del compuesto (3a).

25 Como R^3 , se prefiere un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 15 átomos de carbono y, en razón de la utilidad del compuesto (3a), se prefiere más $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Como compuesto (3a), se prefiere carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,3-propileno o carbonato de 1,2-butileno.

30 (Compuesto (3b))

El compuesto (3b) es un oligómero o polímero que tiene un grupo funcional reactivo en el terminal.

35 R^3 representa un grupo hidrocarburo alifático divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente. En el caso en el que un gran número de R^3 estén presentes en el compuesto (3b), los R^3 pueden ser de un solo tipo o pueden ser de dos o más tipos.

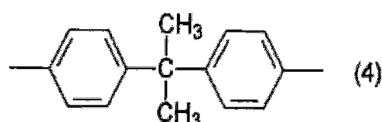
El grupo hidrocarburo alifático divalente puede contener un átomo de oxígeno etérico.

40 El grupo hidrocarburo alifático divalente puede ser lineal, ramificado o cíclico.

R^3 puede tener un sustituyente (excepto un átomo de flúor). Como sustituyente, se prefiere un átomo de halógeno (excepto un átomo de flúor) en razón de la utilidad del compuesto (3b).

45 Como R^3 , se prefiere un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 15 átomos de carbono, que pueden tener un átomo de oxígeno etérico, o un grupo representado por la fórmula (4) siguiente y, en razón de la utilidad del compuesto (3b), se prefiere mejor $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-$ (donde x es un número entero de 1 a 4), dipropilenglicol, tripropilenglicol o un grupo representado por la siguiente fórmula (4).

50 [Producto quím. 5]



55 El símbolo n en la fórmula (3b) representa un número entero de 1 a 1000, preferentemente un número entero de 5 a 100, y más preferentemente un número entero de 10 a 50. A este respecto, el compuesto (3b) como producto de reacción se obtiene generalmente como una mezcla de compuestos que tienen diferentes números n.

60 Los ejemplos del compuesto (3b) comprenden poli(carbonato de 1,3-propileno), poli(carbonato de 1,4-butileno), poli(carbonato de 3-metil-1,5-pentileno), poli(carbonato de 3-oxa-1,5-pentileno), poli(carbonato de 1,6-hexileno), -

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-(CO)-O})_{n^-}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-(CO)-O})_{n^-}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-(CO)-O})_{n^-}$, $-((\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_z\text{-CO)-O})_{n^-}$ (donde z es 2 o 3), y copolímeros que tienen estas unidades de repetición.

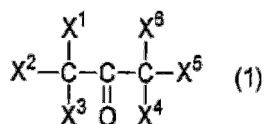
5 (Compuesto de carbonato ramificado)

Ejemplos del compuesto de carbonato ramificado comprenden oligómeros ramificados y polímeros ramificados, que tienen cada uno más de dos grupos OH terminales. Ejemplos del compuesto de carbonato ramificado que tiene más de dos grupos OH terminales comprenden los que tienen tres o más grupos OH terminales y mezclas de los que tienen dos grupos OH terminales y los que tienen tres o más grupos OH terminales. En el caso de las mezclas, el número de grupos OH se considera el valor medio, y "más de dos" representa, por ejemplo, 2,05, 2,1 o similares.

Procedimiento para producir compuesto de carbonato

15 El procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención es un procedimiento para producir un compuesto que tiene un enlace carbonato haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene un grupo OH o un compuesto que tiene dos o más grupos OH en presencia de un catalizador, en el que se utiliza como catalizador una sal halogenada.

20 [Producto quím. 6]



(Compuesto (1))

25 X^1 a X^3 representa cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y por lo menos uno de X^1 a X^3 es un átomo de halógeno.

30 X^4 a X^6 cada uno representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y por lo menos uno de X^4 a X^6 es un átomo de halógeno.

X^1 a X^6 son átomos de cloro. Desde el punto de vista que el cloroformo se obtiene como subproducto, son todos átomos de cloro.

35 Ejemplo del compuesto (1) comprende hexacloroacetona. En vista de la capacidad de producción simultánea de cloroformo industrialmente útil con alto rendimiento, se utiliza hexacloroacetona.

40 Entre los compuestos (1), las cloroacetonas se pueden producir fácilmente por los procedimientos de cloración de acetona descritos en los documentos JP-B-60-52741 y JP-B-61-16255. Por otra parte, se pueden producir fácilmente compuestos parcialmente fluorados por fluoración de cloroacetonas con fluoruro de hidrógeno como se describe en la patente US n° 6.235.950.

(Catalizador)

45 La sal halogenada es preferentemente uno o más miembros seleccionados de entre el grupo que consiste en sales halogenadas de metales alcalinos, sales halogenadas de metales alcalinotérreos, sales halogenadas de amonios, sales halogenadas de amonios cuaternarios y resinas de intercambio iónico que tienen una estructura de sal halogenada.

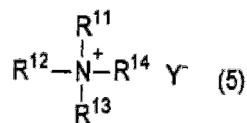
50 En la presente memoria, la sal halogenada significa una sal de un catión orgánico o metálico con un ion halógeno. Ejemplos de las sales halogenadas de metales alcalinos comprenden el LiF, LiCl, LiBr, NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr, RbF, RbCl, RbBr, CsF, CsCl y CsBr.

55 Ejemplos de las sales halogenadas de metales alcalinotérreos comprenden BeF_2 , BeCl_2 , BeBr_2 , CaF_2 , CaCl_2 , CaBr_2 , SrF_2 , SrCl_2 y SrBr_2 .

Ejemplos de las sales halogenadas de amonios comprenden NH_4F , NH_4Cl y NH_4Br .

60 Ejemplos de las sales halogenadas de amonios cuaternarios comprenden el compuesto (5):

[Producto quím. 7]



5 en la que R¹¹ a R¹⁴ representa cada uno un grupo hidrocarburo e Y⁻ representa un ion de halógeno.

Ejemplos de R¹¹ a R¹⁴ comprenden grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alquenilo, grupos cicloalquenilo, grupos arilo, grupos alquilarilo y grupos aralquilo, y grupos alquilo, grupos arilo o grupos aralquilo son los preferidos.

10 El número total de los átomos de carbono de R¹¹ a R¹⁴ es preferentemente de 4 a 100 por molécula de R¹¹R¹²R¹³R¹⁴N⁺.

R¹¹ a R¹⁴ puede ser el mismo grupo o pueden ser diferentes grupos.

15 R¹¹ a R¹⁴ pueden estar sustituidos con grupo(s) funcional(es) inerte(s) en las condiciones de reacción. Aunque el grupo funcional inerte varía dependiendo de las condiciones de reacción, ejemplos de los mismos comprenden un átomo de halógeno, un grupo éster, un grupo nitrilo, un grupo acilo, un grupo carboxilo y un grupo alcoxilo.

20 R¹¹ a R¹⁴ puede combinarse entre sí para formar un anillo heterocíclico que comprende un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno o similares.

R¹¹ a R¹⁴ puede formar parte de un compuesto polimérico.

25 Ejemplos de R¹¹R¹²R¹³R¹⁴N⁺ comprenden un ion de tetrametilamonio, un ión de tetraetilamonio, un ion de tetra-n-propilamonio, un ion de tetra-n-butilamonio, un ion de tri-n-octilmetilamonio, un ion de cetiltrimetilamonio, un ión de benciltrimetilamonio, un ion de benciltrietilamonio, un ion cetilbencildimetilamonio, un ion de cetilpiridinio, un ion de n-dodecilpiridinio, un ion de feniltrimetilamonio, un ion feniltrietilamonio, un ion de N-bencilpicolinio, un ion de pentametonio y un ion de hexametonio.

30 Ejemplos de Y⁻ comprenden un ion cloro, un ion de flúor, un ion de bromo y un ion de yodo, y se prefiere un ion de cloro, un ion flúor o un ion de bromo.

Como compuesto (5), en razón de la versatilidad y la reactividad del compuesto (5), se prefiere una combinación de los siguientes R¹¹R¹²R¹³R¹⁴N⁺ y la siguiente Y⁻.

35 R¹¹R¹²R¹³R¹⁴N⁺: un ion de tetrametilamonio, un ión de tetraetilamonio, un ion de tetra-n-propilamonio, un ion de tetra-n-butilamonio, o un ion de tri-n-octilmetilamonio.

Y⁻: un ión de flúor, un ión de cloro o un ion de bromo.

40 Las resinas de intercambio iónico que tienen una estructura de sal halogenada comprenden resinas de intercambio iónico de tipo aniónico que tienen un ion halógeno como anión. Los ejemplos de productos comercialmente disponibles comprenden la serie DIAION (marca registrada) (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), serie Amberlite (marca registrada) (fabricado por Rohm and Haas Company) y serie Amberlyst (marca registrada) (fabricado por Rohm and Haas Company).

Como sal halogenada, en razón de la reactividad y la utilización a escala industrial, se prefiere un fluoruro de un metal alcalino (NaF, KF o similares) o un bromuro de amonio cuaternario.

50 La sal halogenada puede estar sobre soporte de un óxido metálico o un óxido compuesto. Ejemplos del compuesto comprenden la cal sodada.

(Activador)

55 En el procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención, se prefiere obtener el compuesto anterior que tiene un enlace de carbonato en presencia de un catalizador y un activador. Utilizando el activador, se puede mejorar la actividad del catalizador.

Como activador, se utiliza un catalizador ácido sólido.

60

El catalizador ácido sólido es preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consta de óxidos metálicos que tienen un punto ácido fuerte, heteropoliaácidos, y resinas de intercambio catiónico.

5 Ejemplos de los óxidos metálicos que tienen un punto ácido fuerte comprenden $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$, CeO_2 , Ce_2O_3 , diversas zeolitas, y similares. En razón de la fuerza del ácido y la selectividad de reacción, se prefiere por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de cerio ($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$), sílice-alúmina ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), γ -alúmina (Al_2O_3), sílice-magnesia ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$), óxido de circonio (ZrO_2), sílice-óxido de circonio ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$), $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

10 (Procedimiento para producir el compuesto (31))

El compuesto (31) se produce haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto (21) en presencia de una sal halogenada como catalizador.

15 [Producto quím. 8]

$\text{R}^1\text{-OH}$ (21)

20 Los ejemplos del compuesto (21) comprenden un alcohol alifático monovalente y un fenol monovalente.

Como alcohol alifático monovalente, en razón de la versatilidad en el uso industrial, se prefiere un alcohol alifático saturado y se prefiere más un monool de alcano que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

25 Ejemplos de monool de alcano que tiene de 1 a 10 átomos de carbono comprenden metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, s-butanol, t-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-etilbutanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, alcohol neopentílico, alcohol n-octanol, alcohol furfurílico, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, 4-metil-2-pentanol, alcohol alílico, 1-hexanol, ciclohexanol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol (3-oxa-n-butanol), éter monometoximetílico de etilenglicol, etileno clorhidrina, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, clorhidrina de propileno y similares.

30 El alcohol alifático monovalente es más preferentemente un monool de alcano que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en razón de la utilidad del compuesto (31). Específicamente, se prefiere mejor metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol o 3-oxa-n-butanol.

35 Ejemplos del fenol monovalente comprenden fenol, etilfenol, octilfenol, dimetilfenol, o-metoxifenol, cresol, hidroxibifenilo, p-cumilfenol, naftol y bencilfenol. En razón de la utilidad del compuesto (31), se prefiere fenol.

40 La proporción de la primera cantidad molar cargada del compuesto (21) a la primera cantidad molar cargada del compuesto (1) (compuesto (21)/compuesto (1)) es preferentemente más de 1, más preferentemente 1,5 o más, y particularmente con preferencia 2 o más en vista de mejorar el rendimiento del compuesto (31). Regulando la proporción a más de 1, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia el lado de compuesto (31), mejorándose de este modo el rendimiento de la reacción.

45 La cantidad de catalizador se selecciona de diversas maneras dependiendo del catalizador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del catalizador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa basándose en el sustrato.

50 La cantidad de activador se selecciona de diversas maneras según el activador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del activador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

55 Dado que el compuesto (21) tiene sobre todo una baja compatibilidad con el compuesto (1), la reacción a veces forma un sistema heterogéneo en una fase inicial de reacción. Por consiguiente, en la reacción, un disolvente puede utilizarse para activar la reacción. Sin embargo, cuando se consideran la eficacia por volumen de un reactor y la pérdida del producto objetivo en una etapa de separación de disolvente, se prefiere llevar a cabo la reacción sin ningún disolvente, si es posible.

60 El disolvente puede ser uno presente de forma estable a la temperatura de reacción y que presenta una alta solubilidad de los materiales de partida y, en razón de la capacidad de separación del compuesto (1), el compuesto (21), el compuesto (31), y subproductos por destilación después de la reacción, se prefiere utilizar un disolvente que tiene un punto de ebullición diferente del de cada uno de estos compuestos o utilizar el compuesto (31) como disolvente.

65 Como disolvente, se prefieren compuestos de carbonato de diferentes puntos de ebullición, el compuesto (31), éteres que tienen un punto de ebullición relativamente alto. Ejemplos específicos de los mismos comprenden

carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dioctilo, glima, diglima, triglima y tetraglima.

5 Cuando se considera el efecto de utilizar el disolvente, la cantidad de disolvente es, preferentemente, una cantidad tal que la concentración del sustrato llega a ser 10 a 80% en masa. Sin embargo, en el caso de un sustrato donde el efecto de utilizar el disolvente no se observa tanto, es preferible no usar disolventes (concentración de sustrato de 100% en masa), en razón de la separación.

10 En la invención, por lo menos una parte de la reacción entre el compuesto (1) y el compuesto (21) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de reacción de 40 a 200°C.

15 Cuando la temperatura de reacción es inferior a 40°C, el rendimiento del compuesto de carbonato es sumamente bajo. Cuando la temperatura de reacción es superior a 200°C, la disminución en el rendimiento debido a la descomposición del compuesto (1) que debe utilizarse como material de partida llega a ser notable. Cuando la temperatura de reacción cae dentro del intervalo anterior, el compuesto de carbonato se puede producir con altos rendimientos a una velocidad de reacción capaz de utilización industrial.

20 La temperatura de reacción es más preferentemente de 40 a 160°C, más preferentemente de 50 a 150°C, y en particular preferentemente de 60 a 140°C.

25 La eficiencia de la reacción se puede mejorar llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas de la reacción en la etapa de la reacción inicial y en la etapa de reacción posterior. Esto se debe a que las reacciones de sustitución de los dos grupos funcionales en el compuesto (1) prosiguen paso a paso y la velocidad de reacción del primer paso de la reacción de sustitución es alta, pero la velocidad de reacción de la segunda reacción de sustitución es relativamente baja. Desde el primer paso de la reacción de sustitución prosigue fácilmente a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 0 a 100°C y es una reacción con generación de calor intensa durante un tiempo, la reacción se deja que prosiga preferentemente a una temperatura relativamente baja en la etapa de reacción inicial. El segundo paso de la reacción de sustitución se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta de aproximadamente 50 a 200°C en razón de la velocidad de reacción.

30 La presión de reacción es normalmente la presión atmosférica. Dependiendo de la presión de vapor del compuesto (21) a la temperatura de reacción, es preferible aplicar presión.

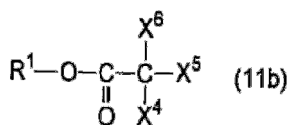
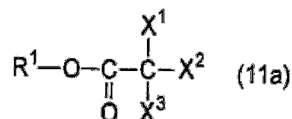
35 En la presente reacción, $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (cloroformo y similares), que son metanos halogenados que tienen un punto de ebullición bajo, se forman a medida que prosigue la reacción. En consecuencia, a fin de mejorar el rendimiento de la reacción desplazando el equilibrio de reacción al lado del compuesto (31) y para completar la reacción estequiométricamente, es preferible llevar a cabo la reacción eliminando del sistema de reacción los $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ formados por destilación.

40 Como procedimiento para eliminar metanos halogenados por destilación, un modo de destilación de la reacción que utiliza el hecho de que los metanos halogenados cada uno tiene un punto de ebullición bajo en comparación con el compuesto (21) y el compuesto (31) se prefiere desde el punto de vista de aplicación fácil.

45 (Procedimiento para producir el compuesto (32))

50 El compuesto (32) se produce preferentemente haciendo reaccionar el compuesto (1) con el compuesto (21) en presencia de una sal halogenada como catalizador para obtener un compuesto (11a) y/o un compuesto (11b) (en lo sucesivo, el compuesto (11a) y el compuesto (11b) se denominan en conjunto compuesto (11)) y haciendo reaccionar sucesivamente el compuesto (11) con un compuesto (22).

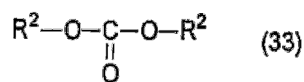
[Producto quím. 9]



55 R^2-OH (22)

Por otra parte, el compuesto (1), el compuesto (21) y el compuesto (22) se pueden hacer reaccionar al mismo tiempo. En ese caso, el compuesto (32), el compuesto (31) y el compuesto (33) se obtienen en forma de mezcla.

5 [Producto quím. 10]



10 Los ejemplos del compuesto (22) comprenden los alcoholes alifáticos monovalentes anteriormente mencionados y fenoles monovalentes. Sin embargo, como compuesto (22), se utiliza un alcohol diferente del compuesto (21).

15 El alcohol alifático monovalente es preferentemente un monool de alcano que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un monool de alcano que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que puede tener un átomo de oxígeno etérico, en razón de la utilidad del compuesto (32).

Como monool de alcano que tiene de 1 a 6 átomos de carbono se prefiere, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol o 3-oxa-n-butanol.

20 Como fenol monovalente, en razón de la utilidad del compuesto (32), se prefiere fenol.

La proporción de las primeras cantidades molares cargadas del compuesto (21) y del compuesto (22) a la primera cantidad molar cargada del compuesto (1) ((compuesto (21) + compuesto (22))/compuesto (1)) es preferentemente más de 1, más preferentemente 1,5 o más, y en particular preferentemente 2 o más.

25 Por otra parte, en razón de mejorar el rendimiento del compuesto (32), es preferible que el compuesto (21) reaccione con el compuesto (1) en una proporción de 1 equivalente molar o menos para el último compuesto para formar selectivamente el compuesto (11) y después el compuesto (22) se hace reaccionar con el compuesto (11) en una proporción de 1 a 2 equivalentes molares a este último compuesto. Cuando la cantidad del compuesto (22) es menos de 1 equivalente molar, el rendimiento del compuesto objetivo (32) disminuye. Cuando la cantidad es más de 2 equivalentes molares, del compuesto (33) se forma por reacción de intercambio de éster entre el compuesto formado (32) y el compuesto (22), de modo que el rendimiento del compuesto objetivo (32) disminuye.

30 La cantidad de catalizador se selecciona de diversas maneras dependiendo del catalizador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la actividad de reacción y una etapa de eliminación del catalizador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

35 La cantidad de activador se selecciona de diversas maneras según el activador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la actividad de reacción y una etapa de eliminación del activador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

40 Dado que el compuesto (21) y el compuesto (22) tienen en su mayoría una baja compatibilidad con el compuesto (1) y el compuesto (11), la reacción a veces forma un sistema heterogéneo en una fase de reacción inicial. Por consiguiente, en la reacción, puede utilizarse un disolvente para activar la reacción. Sin embargo, cuando se consideran la eficiencia por volumen de un reactor y la pérdida del producto objetivo en una etapa de separación de disolvente, es preferible llevar a cabo la reacción sin ningún disolvente, si es posible.

45 El disolvente puede ser uno presente de forma estable a la temperatura de reacción y que presenta una alta solubilidad de los materiales de partida y, en razón de la capacidad de separación del compuesto (1), del compuesto (11), del compuesto (21), del compuesto (22), del compuesto (32), y de subproductos por destilación después de la reacción, se prefiere utilizar un disolvente que tiene un punto de ebullición diferente del de cada uno de estos compuestos o utilizar el compuesto (32) como disolvente.

50 Como disolvente, se prefieren compuestos de carbonato de diferentes puntos de ebullición, el compuesto (32), éteres que tienen un punto de ebullición relativamente alto. Ejemplos específicos de los mismos comprenden carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dioctilo, glima, diglima, triglima y tetraglima.

55 Cuando se considera el efecto de utilizar el disolvente, la cantidad del disolvente es preferentemente una cantidad tal que la concentración del sustrato llega a ser 10 a 80% en masa. Sin embargo, en el caso de un sustrato donde no se observa tanto el efecto de utilizar el disolvente, es preferible no utilizar disolventes (concentración de sustrato de 100% en masa), en razón de la separación.

60 En la invención, por lo menos una parte de la reacción entre el compuesto (1) y el compuesto (21) y/o el compuesto (22) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de reacción de 40 a 200°C.

5 Cuando la temperatura de reacción es inferior a 40°C, el rendimiento del compuesto de carbonato es sumamente bajo. Cuando la temperatura de reacción es superior a 200°C, la disminución en el rendimiento debido a la descomposición del compuesto (1) que debe utilizarse como material de partida llega a ser notable. Cuando la temperatura de reacción cae dentro del intervalo anterior, el compuesto de carbonato se puede producir con altos rendimientos a una velocidad de reacción para utilización industrial

10 La temperatura de reacción es más preferentemente de 40 a 160°C, más preferentemente de 50 a 150°C y en particular preferentemente de 60 a 140°C.

15 La eficiencia de la reacción se puede mejorar llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas de reacción en la etapa de reacción inicial y en la etapa de reacción posterior. Es decir, la reacción de formación del compuesto (11) haciendo reaccionar el compuesto (21) con el compuesto (1) es preferentemente a una temperatura de reacción de 40°C o menos en razón de mejorar el rendimiento del compuesto (11). La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura superior a 40°C, pero puesto que la reacción es demasiado vigorosa, se pueden aumentar los subproductos o se puede formar el compuesto (31) que es un producto disustituido, con lo que el rendimiento del producto objetivo disminuye en algunos casos. En el caso en el que el compuesto (1) se hace reaccionar con el compuesto (21) a la temperatura de reacción de 40°C o inferior, el compuesto (11) se puede sintetizar selectivamente incluso cuando el compuesto (21) se hace reaccionar con el compuesto (1) en una proporción de 1 equivalente o más para el último compuesto. Sin embargo, a menos que la reacción se lleve a cabo después de que el compuesto sin reaccionar (21) se retira del sistema de reacción antes de que el siguiente compuesto (22) reaccione, la reducción del rendimiento del compuesto objetivo (32) puede producirse mediante la producción de la compuesto (31) como subproducto.

25 La reacción entre el compuesto (11) y el compuesto (22) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de reacción de 40 a 200°C, y más preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 50 a 200°C.

30 Por lo tanto, dado que la diferencia entre la velocidad de reacción de la primera etapa y la velocidad de reacción de la segunda etapa es grande, hay ventajas de que el compuesto (11) como compuesto intermedio se puede sintetizar fácilmente y aislar y el compuesto asimétrico (22), que hasta ahora apenas se sintetiza, se puede sintetizar selectivamente utilizando la diferencia entre las velocidades de reacción.

35 La presión de reacción es normalmente la presión atmosférica. Dependiendo de la presión de vapor del compuesto (21) y del compuesto (22) a la temperatura de reacción, se prefiere aplicar presión.

40 En la presente reacción, $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (cloroformo y similares), que son metanos halogenados que tienen un punto de ebullición bajo, se forman a medida que la reacción prosigue. En consecuencia, con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción desplazando el equilibrio de la reacción para el lado del compuesto (32) y para completar la reacción estequiométricamente, se prefiere llevar a cabo la reacción con la eliminación de los $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ formados a partir del sistema de reacción por destilación.

45 Como procedimiento para eliminar metanos halogenados por destilación, un modo de destilación de la reacción que utiliza el hecho de que cada uno de los metanos halogenados tiene un punto de ebullición bajo en comparación con el compuesto (21), el compuesto (11), el compuesto (22) y el compuesto (32) se prefieren desde el punto de vista de la fácil elaboración.

(Procedimiento para producir el compuesto (3a) y el compuesto (3b))

50 El compuesto (3a) y el compuesto (3b) se producen haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto (23) en presencia de una sal halogenada como catalizador.

[Producto quím. 11]

55 $\text{HO-R}^3\text{-OH}$ (23)

Los ejemplos del compuesto (23) comprenden alcoholes alifáticos divalentes y fenoles divalentes.

60 Ejemplos de los alcoholes alifáticos divalentes comprenden, en razón de la versatilidad en el uso industrial, etilenglicol, dietilenglicol (3-oxa-1,5-pentanodiol), trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 3-cloro-1,2-propanodiol, 2-cloro-1,3-propanodiol, ciclohexanodiol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol (hexilenglicol), 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol.

65 El alcohol alifático divalente es, en razón de la utilidad del compuesto (3a) y del compuesto (3b), preferentemente etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, más preferentemente 1,2-propilenglicol ($\text{HO-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$), etilenglicol ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$) o 3-oxa-1,5-pentanodiol

(HO-CH₂CH₂OCH₂CH₂-OH).

Ejemplos de los fenoles divalentes comprenden resorcinol, catecol, hidroquinona, 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano [bisfenol A], 4,4'-dihidroxi-bifenilo, y dihidroxinaftaleno. En razón de la fácil disponibilidad del material de partida, se prefiere bisfenol A.

En el caso en que el producto objetivo es el compuesto (3a), con respecto a la proporción de los sustratos (materiales de partida), la proporción del compuesto (23) es preferentemente de 0,1 a 10 equivalentes molares respecto al compuesto (1) y, en razón de la eficiencia de la reacción y el rendimiento, es más preferentemente de 0,5 a 2 equivalentes molares.

En el caso en que el producto objetivo es el compuesto (3b), la proporción de los sustratos varía dependiendo del peso molecular del compuesto (3b), pero la proporción del compuesto (23) es preferentemente de 0,5 a 2 equivalentes molares respecto al compuesto (1) y, en razón de la eficiencia de la reacción y el rendimiento, es más preferentemente de 0,75 a 1,5 equivalentes molares.

La cantidad de catalizador se selecciona de diversas maneras dependiendo del catalizador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del catalizador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

La cantidad de activador se selecciona de diversas maneras según el activador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del activador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

Dado que el compuesto (23) tiene sobre todo una baja compatibilidad con el compuesto (1), la reacción a veces forma un sistema heterogéneo en una etapa de reacción inicial. Por consiguiente, en la reacción, un disolvente puede utilizarse para activar la reacción. Sin embargo, cuando se consideran la eficiencia por volumen de un reactor y la pérdida del producto objetivo en una etapa de separación del disolvente, se prefiere llevar a cabo la reacción sin ningún disolvente, si es posible.

El disolvente puede ser uno presente de forma estable a la temperatura de reacción y que muestra una alta solubilidad de los materiales de partida y, en razón de la capacidad de separación del compuesto (1), del compuesto (23), del compuesto (3a), del compuesto (3b), y de subproductos por destilación después de la reacción, se prefiere utilizar un disolvente que tiene un punto de ebullición diferente del de cada uno de estos compuestos o utilizar el compuesto (3a) como disolvente.

Como disolvente, se prefieren los compuestos de carbonato de diferente punto de ebullición, el compuesto (3a), éteres que tienen un punto de ebullición relativamente alto. Ejemplos específicos del mismo comprenden carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dioctilo, glima, diglima, triglima y tetraglima.

Cuando se considera el efecto de utilizar el disolvente, la cantidad del disolvente es, preferentemente, una cantidad tal que la concentración del sustrato llega a ser 10 a 80% en masa. Sin embargo, en el caso de un sustrato que no se observa tanto el efecto de utilizar el disolvente, es preferible no usar disolventes (concentración de sustrato de 100% en masa), en razón de la separación.

La temperatura de reacción varía dependiendo de los sustratos, catalizadores, y similares, y habitualmente es de 0 a 200°C.

La eficiencia de la reacción se puede mejorar llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas de reacción en la etapa de reacción inicial y en la etapa de reacción posterior. Esto se debe a que las reacciones de sustitución de los dos grupos funcionales en el compuesto (1) proceden paso a paso y la velocidad de reacción del primer paso de la reacción de sustitución es alta, pero la velocidad de reacción de la segunda reacción de sustitución es relativamente baja. Dado que la primera etapa de reacción de sustitución procede fácilmente a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 0 a 100°C y es una reacción con generación de calor intensa durante un tiempo, la reacción se deja proceder preferentemente a una temperatura relativamente baja en la etapa inicial de reacción. El segundo paso de la reacción de sustitución se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta de aproximadamente 50 a 200°C en razón de la velocidad de reacción.

En este sentido, en el caso en que el producto objetivo tenga una estructura de anillo de 5 eslabones estable, tal como carbonato de etileno o carbonato de propileno, dado que un efecto de estabilización por ciclación es grande, la reacción del segundo paso también prosigue a una velocidad de reacción muy alta y la reacción se completa dentro de un corto período de tiempo, incluso a una temperatura relativamente baja de 0 a 80°C.

La presión de reacción es normalmente la presión atmosférica. Dependiendo de la presión de vapor del compuesto (23) a la temperatura de reacción, se prefiere aplicar presión.

En la presente reacción, $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (cloroformo y similares), que son metanos halogenados que tienen un punto de ebullición bajo, se forman a medida que prosigue la reacción. En consecuencia, para mejorar el rendimiento de la reacción desplazando el equilibrio de reacción al lado del compuesto (3a) y el compuesto (3b) y para completar la reacción estequiométricamente, se prefiere llevar a cabo la reacción con la eliminación de $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ formados del sistema de reacción por destilación.

Como procedimiento para eliminar metanos halogenados por destilación, un modo de destilación de la reacción que utiliza el hecho de que cada uno de los metanos halogenados tiene un punto de ebullición bajo en comparación con el compuesto (23), se prefiere el compuesto (3a) y el compuesto (3b) desde el punto de vista de la fácil elaboración.

(Procedimiento para producir compuesto de carbonato ramificado)

El compuesto de carbonato ramificado se produce haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene más de dos grupos OH en presencia de una sal halogenada como catalizador.

Ejemplos del compuesto que tiene más de dos grupos OH comprenden alcoholes alifáticos trivalentes o con valencias superiores, fenoles trivalentes o con valencias superiores, y mezclas de los mismos y el compuesto anterior que tiene dos grupos OH. En el caso de las mezclas, el valor promedio de los grupos OH terminales se toma como el número de grupos OH.

Ejemplos de alcoholes alifáticos trivalentes o con valencias superiores comprenden, en razón de la versatilidad en el uso industrial, glicerina, diglicerina, poliglicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, tetrametilolciclohexano, metilglucósido, sorbitol, manitol, dulcitol y sacarosa.

Ejemplos de la fenoles trivalente o con valencias superiores comprenden fluoroglucinol, y condensados de fenoles.

Ejemplos de los condensados de fenoles comprenden condensados iniciales de tipo resol en el que los fenoles se condensan y se combinan con un exceso de aldehídos en presencia de un catalizador alcalino; condensados iniciales de tipo bencílico que se producen por la reacción en un sistema no acuoso en el momento en que se sintetizan los condensados iniciales de tipo resol, y condensados iniciales de tipo novolak en el que el exceso de fenoles se hace reaccionar con formaldehído en presencia de un catalizador ácido. El peso molecular de los condensados iniciales es preferentemente alrededor de 200 a 10.000.

La proporción de los sustratos varía en función del peso molecular del compuesto de carbonato ramificado, pero la proporción entre el compuesto que tiene más de dos grupos OH es preferentemente de 0,5 a 2 equivalentes molares respecto al compuesto (1) y más preferentemente de 0,75 a 1,5 equivalentes molares.

La cantidad de catalizador se selecciona de diversas maneras dependiendo del catalizador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del activador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

La cantidad de activador se selecciona de diversas maneras según el activador, pero es preferentemente de 0,01 a 30% en masa y, en consideración de la reactividad y una etapa de eliminación del activador después de la reacción, es más preferentemente de 0,1 a 10% en masa referida al sustrato.

Dado que el compuesto que tiene más de dos grupos OH tiene sobre todo una baja compatibilidad con el compuesto (1), la reacción a veces forma un sistema heterogéneo en una etapa inicial de reacción. Por consiguiente, en la reacción, puede utilizarse un disolvente para activar la reacción. Sin embargo, cuando se consideran la eficiencia por volumen de un reactor y la pérdida del producto objetivo en una etapa de separación de disolvente, se prefiere llevar a cabo la reacción sin ningún disolvente, si es posible.

El disolvente puede ser uno presente de forma estable a la temperatura de reacción y que muestra una alta solubilidad de los materiales de partida y, en razón de la capacidad de separación del compuesto (1), el compuesto que tiene más de dos grupos OH, el compuesto de carbonato ramificado, y subproductos por destilación después de la reacción, se prefiere utilizar un disolvente que tiene un punto de ebullición diferente del de cada uno de estos compuestos o utilizar el compuesto (3a) como disolvente.

Como disolvente, se prefieren los compuestos de carbonato de diferentes puntos de ebullición, el compuesto (3a), éteres que tienen un punto de ebullición relativamente alto. Ejemplos específicos de los mismos comprenden carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dioctilo, glicima, diglicima, triglicima y tetraglicima.

Cuando se considera el efecto de utilizar el disolvente, la cantidad del disolvente es, preferentemente, una cantidad tal que la concentración del sustrato llega a ser del 10 a 80% en masa. Sin embargo, en el caso de un sustrato en el que no se observa tanto el efecto de utilizar el disolvente, es preferible no utilizar disolventes (concentración de

sustrato de 100% en masa), en razón de la separación.

La temperatura de reacción oscila dependiendo de los sustratos, catalizadores y similares, y es habitualmente de 0 a 200°C.

5 La eficiencia de la reacción se puede mejorar llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas de reacción en la etapa de reacción inicial y en la etapa de reacción posterior. Esto se debe a que las reacciones de sustitución de los dos grupos funcionales en el compuesto (1) prosiguen paso a paso y la velocidad de reacción de la primera etapa de la reacción de sustitución paso es alta, pero la velocidad de reacción de la segunda reacción de sustitución es relativamente baja. Dado que la primera etapa de la reacción de sustitución procede fácilmente a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 0 a 100°C y es una reacción con generación de calor intensa durante un tiempo, la reacción se deja proceder preferentemente a una temperatura relativamente baja en la fase de reacción inicial. El segundo paso de la reacción de sustitución se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta de aproximadamente 50 a 200°C en razón de la velocidad de reacción.

15 La presión de reacción es normalmente la presión atmosférica. Dependiendo de la presión de vapor del compuesto que tiene más de dos grupos OH a la temperatura de reacción, se prefiere aplicar presión.

20 En la presente reacción, $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (cloroformo y similares), que son metanos halogenados que tienen un punto de ebullición bajo, se forman a medida que prosigue la reacción. En consecuencia, a fin de mejorar el rendimiento de la reacción al desplazar el equilibrio de reacción al lado del compuesto de carbonato ramificado y para completar la reacción estequiométricamente, se prefiere llevar a cabo la reacción eliminando del sistema de reacción por destilación los $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ y/o $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ formados.

25 Como procedimiento para eliminar por destilación los metanos halogenados, un modo de destilación de la reacción que utiliza el hecho de que cada uno de los metanos halogenados tiene un punto de ebullición bajo en comparación con el compuesto que tiene más de dos grupos OH y el compuesto de carbonato ramificado es preferible desde el punto de vista de la fácil elaboración.

30 Dado que el procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención tal como se describe anteriormente es un procedimiento en el que el compuesto (1) se hace reaccionar con el compuesto que tiene un grupo OH en presencia de la sal halogenada que es un catalizador para obtener un compuesto de carbonato, un carbonato de dialquilo simétrico, un carbonato de diarilo, un carbonato de dialquilo asimétrico o un carbonato de diarilo se puede preparar selectivamente y sin ninguna inhibición con altos rendimientos cambiando adecuadamente el compuesto que tiene un grupo OH en un procedimiento de reacción.

35 Por otra parte, ya que el procedimiento para producir un compuesto de carbonato de la invención es un procedimiento en el que el compuesto (1) se hace reaccionar con el compuesto que tiene dos o más grupos OH en presencia de la sal halogenada que es un catalizador para obtener un compuesto de carbonato, un carbonato cíclico o un policarbonato se pueden preparar selectivamente sin ninguna inhibición en altos rendimientos cambiando adecuadamente el compuesto que tiene dos o más grupos OH en un procedimiento de reacción.

40 Además, puesto que el subproducto es un compuesto orgánico que tiene un punto de ebullición bajo, tal como cloroformo, se puede simplificar un procedimiento de producción, por ejemplo, los subproductos se pueden retirar fácilmente del sistema de reacción, a diferencia de otros métodos tales como un procedimiento que utiliza fosgeno.

45 Por otra parte, cambiando el compuesto (I) a hexacloroacetona, se puede producir simultáneamente cloroformo industrialmente útil.

50 Además, mediante la utilización de un compuesto parcialmente fluorado como el compuesto (I), se puede producir simultáneamente diclorofluorometano industrialmente útil (R21), clorodifluorometano (R22), o similares.

Ejemplos

55 La presente invención se ilustrará con mayor detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos, pero la invención no debe considerarse que está limitada por ellos.

Los ejemplos 1 a 16 son ejemplos de la invención y los ejemplos 17 y 18 son ejemplos comparativos.

60 (Cromatografía de gases)

El análisis se realizó en un cromatógrafo (denominado en lo sucesivo CG) utilizando una serie 6890 fabricada por Agilent Company.

(Peso molecular)

La medición del peso molecular medio en número (denominado en lo sucesivo Mn) y del peso molecular medio ponderado (denominado en lo sucesivo Mw) se realizó utilizando un cromatógrafo de penetración en gel (HLC-8220 GPC fabricado por Tosoh Corporation) (denominado en lo sucesivo GPC). Mn y Mw son pesos moleculares referidos a patrones de poliestireno.

Ejemplo 1

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 150 g (1,97 moles) de 1,2-propilenglicol, y 4 g de bromuro de tetrabutilamonio (denominado en lo sucesivo TBAB) en un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un agitador, un condensador de reflujo a 20°C, y una línea de destilación, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 120°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 10 horas. Una vez completada la reacción, fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de la reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 407,8 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 98%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 1 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 1.

De los resultados mostrados en la Tabla 1, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona era del 97%, y el rendimiento de cloroformo fue del 96%.

[Tabla 1]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,2-propilenglicol	19,2%	77,5 g
Cloroformo	56,0%	226 g
Tetracloruro de carbono	0,3%	1,2 g
Carbonato de 1,2-propileno	24,3%	98 g
Otros	0,2%	0,9 g

Ejemplo 2

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la cantidad de 1,2-propilenglicol se cambió a 75 g (0,99 moles). Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 328,6 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 96,36%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 2 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 2.

De los resultados mostrados en la Tabla 2, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue de del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona fue del 94%, y el rendimiento de cloroformo fue del 95%.

[Tabla 2]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,2-propilenglicol	0%	0 g
Cloroformo	69,3%	225 g
Tetracloruro de carbono	0,2%	0,7 g
Carbonato de 1,2-propileno	29,3%	95 g
Otros	1,2%	3,9 g

Ejemplo 3

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de 1,2-propilenglicol se cambió a 100 g (1,32 moles). Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 350,2 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 95,67%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 3 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 3.

De los resultados mostrados en la Tabla 3, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona era del 97%, y el rendimiento de cloroformo fue del 94%.

[Tabla 3]

5

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,2-propilenglicol	6,9%	23,9 g
Cloroformo	64,4%	223 g
Tetracloruro de carbono	0,3%	1,1 g
Carbonato de 1,2-propileno	28,3%	98 g
Otros	0,1%	0,2 g

Ejemplo 4

10

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 100 g (1,32 moles) de 1,2-propilenglicol y 4 g de KF (fluoruro potásico) en un reactor similar al del ejemplo 1, se llevó a cabo una reacción en agitación a una temperatura interna de 30°C durante 2 horas. Una vez completada la reacción, 364,4 g de un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron (tasa de recuperación: 99,56%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 4 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 4.

15

De los resultados mostrados en la Tabla 4, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona fue del 99% y el rendimiento de cloroformo fue del 98%.

[Tabla 4]

20

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,2-propilenglicol	6,7%	24 g
Cloroformo	64,7%	233 g
Tetracloruro de carbono	0,3%	1,0 g
Carbonato de 1,2-propileno	27,7%	100 g
Otros	0,6%	2,4 g

Ejemplo 5

25

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que la cantidad de TBAB se cambió a 0,85 g. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 333,5 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 98,7%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 5 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 5.

30

De los resultados mostrados en la Tabla 5, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 99%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona fue del 97% y el rendimiento de cloroformo fue de 97%.

[Tabla 5]

35

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0,6%	2 g
1,2-propilenglicol	0,15%	0,5 g
Cloroformo	68,8%	229 g
Tetracloruro de carbono	0,2%	0,7 g
Carbonato de 1,2-propileno	29,4%	97,8 g
Otros	0,85%	2,7 g

Ejemplo 6

40

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 61,4 g (0,99 mol) de etilenglicol y 4 g de KF en un reactor similar al del ejemplo 1, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 50°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 30 minutos. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 326,2 g de un líquido bruto recuperado (tasa de recuperación: 99,6%). Como

resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 6 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 6.

- 5 De los resultados mostrados en la Tabla 6, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue de 100%, el rendimiento de carbonato de etileno referido a hexacloroacetona fue del 99%, y el rendimiento de cloroformo fue del 99%.

[Tabla 6]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etilenglicol	0%	0 g
Cloroformo	73,0%	235,1 g
Tetracloruro de carbono	0,03%	0,1 g
Carbonato de etileno	26,8%	86,5 g
Otros	0,17%	0,5 g

10

Ejemplo 7

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 75,2 g (0,99 moles) de 1,3-propanodiol y 4 g de KF en un reactor similar al del ejemplo 1, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y una reacción se llevó a cabo a una temperatura interna de 120°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 10 horas. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 327,6 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 96,0%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 7 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 7. En la destilación al vacío, la materia orgánica viscosa quedó en el recipiente además del catalizador.

- 25 De los resultados mostrados en la Tabla 7, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,3-propileno referido a hexacloroacetona fue del 29 % y el rendimiento de cloroformo fue del 77%.

[Tabla 7]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,3-propanodiol	0,16%	0,5 g
Cloroformo	59,4%	181,7 g
Tetracloruro de carbono	0,20%	0,6 g
Carbonato de 1,3-propileno	9,5%	29,1 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	27,5%	84,2 g
Otros	3,24%	10,5 g

Ejemplo 8

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 75 g (0,99 moles) de 1,2-propilenglicol, y 4 g de una resina de intercambio de iones de tipo aniónico (Amberlyte IRA-900, forma Cl fabricada por Rohm and Haas Company) en un reactor similar al del ejemplo 1, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 80°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 3 horas. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 322,2 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 94,5%). Como resultado del análisis en CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 8 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 8.

- 45 De los resultados mostrados en la Tabla 8, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de 1,2-propileno referido a hexacloroacetona fue del 85% y el rendimiento de cloroformo fue del 92%.

[Tabla 8]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,2-propilenglicol	1,6%	5,2 g

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Cloroformo	68,7%	218,6 g
Tetracloruro de carbono	0,9%	3,0 g
Carbonato de 1,2-propileno	27,0%	85,8 g
Otros	1,8%	5,6 g

Ejemplo 9

5 Una vez se cargaron 105,9 g (0,40 moles) de hexacloroacetona y 7,8 g de KF en un reactor de 200 ml de vidrio equipado con un agitador, una bureta, y una línea de destilación, 49,6 g (0,42 moles) de 3-metilpentanodiol se añadieron gradualmente gota a gota a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. La temperatura se elevó gradualmente con agitación a 120°C durante un período de 1 hora. Mientras que el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 3 horas. A continuación, se redujo la presión manteniendo la temperatura y la reacción se continuó durante 19 horas. 10 Una vez completada la reacción, se recuperaron 64 g de un líquido viscoso desde el interior del reactor. Una vez los precipitados tales como el catalizador se separaron por filtración, se determinó por GPC el peso molecular referido a patrones de poliestireno. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 9. Por otra parte, se recuperaron 95 g de un destilado de la línea de la destilación. Como resultado del análisis en CG del destilado, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 9 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 9.

15

[Tabla 9]

Resultados de análisis por GPC	Mn	Mw
	1.521	3.048
Resultados de análisis por CG	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
3-metilpentanodiol	2,2%	2,1 g
Cloroformo	96,8%	92,0 g
Tetracloruro de carbono	0,1%	0,1 g
Otros	0,9%	0,8 g

Ejemplo 10

20 Una vez se cargaron 19,12 g (0,072 moles) de hexacloroacetona y 0,34 g de KF en un reactor de 50 ml de vidrio equipado con un agitador, una bureta, y una línea de destilación, se añadieron gradualmente gota a gota 8,67 g (0,115 moles) de 1,3-propanodiol a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. La temperatura se elevó gradualmente con agitación a 120°C durante un período de 1 hora. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 3 horas. A continuación, se redujo la presión manteniendo la temperatura y la reacción se continuó durante 19 horas. 25 Una vez completada la reacción, se recuperaron 10,39 g de un líquido viscoso procedente del interior del reactor. Después los precipitados tales como el catalizador se separaron por filtración, se determinó por GPC el peso molecular referido a patrones de poliestireno. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 10. Por otra parte, se recuperaron 17,1 g de un destilado procedente de la línea de destilación. Como resultado del análisis por CG del destilado, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 10 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 10.

30

[Tabla 10]

35

Resultados de análisis por GPC	Mn	Mw
	1.248	2.583
Resultados de análisis por CG	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,3-propanodiol	7,19%	1,23 g
Cloroformo	92,05%	15,74 g
Tetracloruro de carbono	0,58%	0,1 g
Otros	0,18%	0,03 g

Ejemplo 11

40 Una vez se cargaron 106,1 g (0,401 moles) de hexacloroacetona y 7,8 g de KF en un reactor de 200 ml de vidrio equipado con un agitador, una bureta, y una línea de destilación, se añadieron gradualmente gota a gota 49,6 g (0,420 moles) de 1,6-hexanodiol a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. La temperatura se elevó gradualmente con agitación a 120°C durante un período de 1 hora. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 3 horas. A continuación, la presión se redujo manteniendo la temperatura y la reacción se continuó durante 19 horas. Una vez

completada la reacción, se recuperaron 63,1 g de un sólido blanco del interior del reactor. Después se calentó el sólido hasta un estado fundido y los precipitados tales como el catalizador se eliminaron por filtración, se determinó por GPC el peso molecular referido a patrones de poliestireno. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 11. Por otra parte, se recuperaron 97 g de un destilado de la línea de la destilación. Como resultado del análisis por CG del destilado, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 11 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 11.

[Tabla 11]

Resultados de análisis por GPC	Mn	Mw
	1.422	3.024
Resultados de análisis por CG	Composición por CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
1,6-hexanodiol	4,2%	4,1 g
Cloroformo	94,6%	91,8 g
Tetracloruro de carbono	0,3%	0,3 g
Otros	0,9%	0,8 g

Ejemplo 12

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 91 g (1,98 moles) de etanol y 4 g de KF en un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un agitador, un condensador de reflujo a 20°C, y una línea de destilación, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 70°C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se recuperaron 355 g de un líquido en bruto de reacción presente en el reactor (tasa de recuperación: 99,5%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 12 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 12.

De los resultados mostrados en la Tabla 12, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de dietilo referido a hexacloroacetona fue del 79% y el rendimiento de cloroformo fue de 90%.

[Tabla 12]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etanol	2,6%	9,0 g
Cloroformo	60,4%	212,1 g
Tetracloruro de carbono	0,1%	0,4 g
Carbonato de dietilo	26,2%	92 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	10,6%	37,3 g
Otros	0,1%	0,2 g

Ejemplo 13

Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 257,4 g (1,98 moles) de n-octanol, y 4 g de KF en un reactor similar al del ejemplo 12, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y una reacción se llevó a cabo a una temperatura interna de 120°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminaba por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 10 horas. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 515,5 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 98,5%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 13 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 13.

De los resultados mostrados en la Tabla 13, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue de 100%, el rendimiento de carbonato de dioctilo referido a hexacloroacetona fue del 88%, y el rendimiento de cloroformo fue del 93%.

[Tabla 13]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
n-octanol	2,5%	13 g
Cloroformo	43,2%	220,9 g
Tetracloruro de carbono	0,1%	0,4 g
Carbonato de dioctilo	48,8%	249,7 g

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$	5,2%	26,7 g
Otros	0,2%	0,8 g

Ejemplo 14

5 Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 186,1 g (1,98 moles) de fenol y 4 g de KF en un reactor similar al del ejemplo 12, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 130°C. Mientras el cloroformo formado por la reacción se eliminó por destilación a través de la línea de la destilación, la reacción se llevó a cabo durante 30 horas. Una vez completada la reacción, las fracciones destiladas procedentes de la línea de destilación y un líquido en bruto de reacción presente en el reactor se recuperaron para obtener 450,5 g de un líquido en bruto recuperado (tasa de recuperación: 99,6%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 14 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 14.

15 De los resultados mostrados en la Tabla 14, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de difenilo referido a hexacloroacetona fue del 0,99%, y el rendimiento de cloroformo fue del 50%.

[Tabla 14]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Fenol	21,0%	93,7 g
Cloroformo	26,2%	117,2 g
Tetracloruro de carbono	0,09%	0,4 g
Carbonato de difenilo	0,47%	2,1 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	51,6%	230,3 g
Otros	0,64%	2,8 g

Ejemplo 15

25 Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 91 g (1,98 moles) de etanol, 2 g de KF y 2 g de óxido de cerio ($\text{CeO}/\text{Ce}_2\text{O}_3$: fabricado por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) en un reactor similar al del ejemplo 12, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 70°C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se recuperaron 355 g de un líquido en bruto recuperado presente en el reactor (tasa de recuperación: 99,5%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 15 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 15.

30 De los resultados mostrados en la Tabla 15, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de dietilo referido a hexacloroacetona fue del 99%, y el rendimiento de cloroformo fue del 99%.

[Tabla 15]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etanol	0%	0 g
Cloroformo	67,0%	235,0 g
Tetracloruro de carbono	0,05%	0,2 g
Carbonato de dietilo	32,9%	115,6 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0%	0 g
Otros	0,05%	0,2 g

Ejemplo 16

40 Una vez se cargaron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona, 91 g (1,98 moles) de etanol, 2 g de KF, 2 g de KF, y 2 g de óxido de circonio (ZrO_2 , fabricado por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) en un reactor hermético a presión de 500 ml de Hastelloy, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 140°C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se recuperaron 356 g de un líquido en bruto recuperado presente en el reactor (tasa de recuperación: 99,7%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 16 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 16.

45 De los resultados mostrados en la Tabla 16, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento

de carbonato de dietilo referido a hexacloroacetona fue del 99,4% y el rendimiento de cloroformo fue del 99,5%.

[Tabla 16]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etanol	0%	0 g
Cloroformo	66,9%	235,5 g
Tetracloruro de carbono	0,05%	0,2 g
Carbonato de dietilo	33,0%	116,1 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0%	0 g
Otros	0,05%	0,2 g

5

Ejemplo 17

En un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un agitador, un condensador de reflujo a 20°C, y una línea de destilación se cargaron 4 g de NaH, y luego se añadieron gradualmente 91 g (1,98 moles) de etanol gota a gota durante un período de 30 minutos. Una vez terminada la adición gota a gota, se añadieron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona gota a gota bajo enfriamiento con un baño de agua de manera que la temperatura interior no alcanzó 50°C o superior. Una vez terminada la adición gota a gota, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 70°C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se recuperaron 350 g de un líquido en bruto recuperado presente en el reactor (tasa de recuperación: 98,0%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido en bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 17 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 17.

De los resultados mostrados en la Tabla 17, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de dietilo referido a hexacloroacetona fue del 0% y el rendimiento de cloroformo fue del 46,6%.

20

[Tabla 17]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etanol	12,1%	40,7 g
Cloroformo	32,9%	110,2 g
Tetracloruro de carbono	0,06%	0,2 g
Carbonato de dietilo	0%	0 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	53,1%	177,9 g
Otros	1,84%	6,2 g

Ejemplo 18

En un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un agitador, un condensador de reflujo a 20°C, y una línea de destilación se cargaron 4 g de Na, y a continuación se añadieron gradualmente 91 g (1,98 moles) de etanol gota a gota durante un período de 30 minutos. Una vez terminada la adición gota a gota, se añadieron 262 g (0,99 moles) de hexacloroacetona gota a gota bajo enfriamiento con un baño de agua de manera que la temperatura interior no alcanzó 50°C o superior. Una vez terminada la adición gota a gota, la temperatura se elevó gradualmente con agitación y se llevó a cabo una reacción a una temperatura interna de 70°C durante 10 horas. Una vez completada la reacción, se recuperaron 353 g de un líquido en bruto recuperado presente en el reactor (tasa de recuperación: 98,9%). Como resultado del análisis por CG de un componente orgánico recuperado por destilación simple del líquido bruto recuperado al vacío, se confirmó que los compuestos mostrados en la Tabla 18 se formaron con los rendimientos mostrados en la Tabla 18.

De los resultados mostrados en la Tabla 18, la tasa de conversión de hexacloroacetona fue del 100%, el rendimiento de carbonato de dietilo referido a hexacloroacetona fue del 0% y el rendimiento de cloroformo fue del 46,6%.

40

[Tabla 18]

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Hexacloroacetona	0%	0 g
Etanol	12,1%	40,7 g
Cloroformo	32,9%	110,8 g
Tetracloruro de carbono	0,06%	0,2 g
Carbonato de dietilo	0%	0 g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	52,7%	177,5 g

Compuesto	Composición en CG (% en masa)	Rendimiento
Otros	2,24%	7,3 g

Esta solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa n° 2007-312655 presentada el 3 de diciembre de 2007, la solicitud de patente japonesa n° 2007-321773 presentada el 13 de diciembre de 2007 y la solicitud de patente japonesa n° 2008-208726 presentada el 13 de agosto 2008.

5

Aplicabilidad industrial

Los carbonatos de dialquilo y los carbonatos de diarilo obtenidos por el procedimiento de producción de la invención se pueden aplicar a diversos usos y son útiles como disolventes orgánicos, materias primas de resinas, materias primas para productos farmacéuticos y productos químicos agrícolas, y similares. Además, los carbonatos de diarilo también son útiles como medios resistentes al calor.

10

Por otra parte, los carbonatos cíclicos obtenidos por el procedimiento de producción de la invención son muy útiles en la industria como disolventes aplicables para diversos usos, electrolitos, resisten quitamanchas, procesadores de fibra acrílica, agentes hidroxetilantes, materias primas para productos farmacéuticos, endurecedores del suelo y similares.

15

Además, los policarbonatos obtenidos por el procedimiento de producción de la invención son útiles, como oligómeros que tienen un grupo OH reactivo en el terminal, como materias primas para diversos materiales polímeros tales como poliuretanos muy funcionales, poliésteres, policarbonatos y resinas epoxídicas, diluyentes reactivos, plastificantes reactivos y similares.

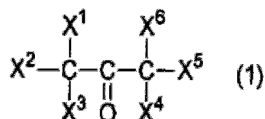
20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula (1) siguiente con un compuesto que tiene un grupo OH o un compuesto que tiene dos o más grupos OH en presencia de un catalizador para obtener un compuesto que tiene un enlace carbonato,

en el que el catalizador comprende una sal halogenada:

[Producto quím. 1]



en la que X¹ a X⁶ representa cada uno un átomo de cloro.

2. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según la reivindicación 1, en el que la sal halogenada comprende uno o más miembros seleccionados de entre el grupo que consiste en sales halogenadas de metales alcalinos, sales halogenadas de metales alcalinotérreos, sales halogenadas de amonios, sales halogenadas de amonios cuaternarios y resinas de intercambio iónico que tienen una estructura de sal halogenada.

3. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según la reivindicación 1 o 2, en el que la sal halogenada es un fluoruro de un metal alcalino.

4. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según la reivindicación 1 o 2, en el que la sal halogenada es un bromuro de amonio cuaternario.

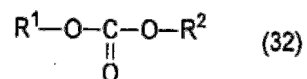
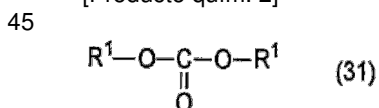
5. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador y un activador, en el que el activador es un catalizador ácido sólido.

6. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según la reivindicación 5, en el que el catalizador ácido sólido comprende por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxidos metálicos que tienen un punto ácido fuerte, heteropoliácidos y resinas de intercambio catiónico.

7. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según la reivindicación 6, en el que los óxidos metálicos que tienen un punto ácido fuerte comprende por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de cerio (CeO₂ /Ce₂O₃), sílice-alúmina (SiO₂·Al₂O₃), γ-alúmina (Al₂O₃), sílice-magnesia (SiO₂·MgO), óxido de circonio (ZrO₂), sílice-óxido de circonio (SiO₂·ZrO₂), ZnO·ZrO₂ y Al₂O₃·B₂O₃.

8. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto representado por la fórmula (31) siguiente o un compuesto representado por la fórmula (32) siguiente:

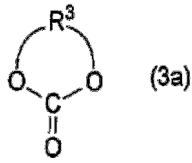
[Producto quím. 2]



en las que R¹ y R² representan cada uno un grupo hidrocarburo alifático monovalente o un grupo hidrocarburo aromático monovalente, a condición de que R¹ y R² no sean el mismo grupo.

9. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto de carbonato cíclico representado por la fórmula (3a) siguiente:

[Producto quím. 3]

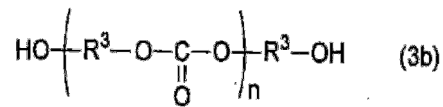


5 en la que R³ representa un grupo hidrocarburo alifático divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente.

10. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto de carbonato lineal representado por la fórmula (3b) siguiente:

10

[Producto quím. 4]



15 en la que R³ representa un grupo hidrocarburo alifático divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente.

11. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto que tiene un grupo OH comprende por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, 3-oxa-n-butanol y fenol.

20

12. Procedimiento para la producción de un compuesto de carbonato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 y 10, en el que el compuesto que tiene dos o más grupos OH comprende por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-oxa-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol y 1,4-butanodiol.