

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 197**

51 Int. Cl.:

C07C 29/62 (2006.01)

C07C 31/36 (2006.01)

C07C 31/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10709211 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2408730**

54 Título: **Procedimiento de halogenación catalítica de un diol**

30 Prioridad:

20.03.2009 EP 09155759

24.03.2009 US 162912 P

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

21.09.2015

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)

Velperweg 76

6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

TEN KATE, ANTOON JACOB BEREND;

WOUDENBERG, RICHARD HERMAN;

RENKEMA, EILERTDINA HENDERIKA;

VERTOMMEN, LUC LOUIS THÉOPHILE;

DIRIX, CAROLINA ANNA MARIA CHRISTINA y

BAKS, TIM

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 546 197 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 de halogenación catalítica de un diol

La presente invención se refiere a un procedimiento de halogenación catalítica de un compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal mediante un haluro de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado.

La halogenación de compuestos orgánicos que comprenden al menos un resto dio vecinal es una reacción industrialmente relevante puesto que los productos resultantes se usan en la preparación de epóxidos. La epiclorhidrina, por ejemplo, que es un precursor ampliamente usado para resinas epoxídicas, se puede preparar haciendo reaccionar un dicloropropanol tal como 2,3-dicloropropan-1-ol o 1,3-dicloropropan-2-ol con una base. Los procedimientos conocidos para preparar el dicloropropanol incluyen la cloración de glicerol usando ácido clorhídrico anhidro, en presencia de un catalizador, a menudo un ácido carboxílico. El documento DE 197308, por ejemplo, describe un procedimiento para preparar una clorhidrina por cloración de glicerol usando cloruro de hidrógeno anhidro en presencia de un ácido orgánico como catalizador, tal como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido cinámico, ácido 1,9-nonadicarboxílico, etc.

El documento JP 2009046437 describe un procedimiento para preparar dicloropropanol haciendo reaccionar glicerol con ácido clorhídrico en presencia de una cetona o aldehído como una alternativa al catalizador de ácido carboxílico ampliamente usado. Los ejemplos de catalizadores que se mencionan son la acetona, etilmetilcetona (MEK), acetofenona y aldehído propiónico.

Los catalizadores según el documento JP 2009046437 tienen actividad catalítica razonable, pero para la aplicabilidad en una escala industrial sería deseable una actividad catalítica mayor. Además, estos catalizadores son relativamente volátiles. Puesto que en general el producto se aísla por destilación, esto tiene la desventaja de que se arrastrarán cantidades relativamente grandes de catalizador por evaporación junto con el producto. Además, cuando se usa por ejemplo acetona como catalizador, la reacción debe realizarse a presión con el fin de obtener velocidades de reacción aceptables.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de halogenación mejorado, en el que se use un catalizador que demuestre una actividad mejorada y preferiblemente se pueda usar en condiciones de reacción atmosféricas.

Sorprendentemente se ha encontrado que este objetivo se cumple si el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal se pone en contacto con un haluro de hidrógeno en presencia de catalizador que es un compuesto orgánico que comprende un resto β -dicetona o un resto β -ceto-aldehído.

El experto en la técnica entenderá que la forma ceto del catalizador está en equilibrio con la forma enólica (tautomería ceto-enólica). Se observa además que la expresión "un compuesto orgánico que comprende un resto β -ceto-aldehído" incluye aldehído malónico (propanodial) opcionalmente con uno o dos sustituyentes alquilo en el átomo de carbono de puente.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, se usa un catalizador que comprende un resto β -dicetona. Los ejemplos de los mismos incluyen 2,4-pentanodiona (que también se denomina acetilacetona), 1-fenil-1,3-butanodiona (también denominada 1-benzoilacetona), dibenzoilmetano, 3,5-heptanodiona, 1,3-ciclopentanodiona, 2,4-hexanodiona y 1,3-ciclohexanodiona. Sin embargo, también se puede usar un compuesto orgánico que comprende más de dos grupos carbonilo, estando al menos dos de estos grupos carbonilo situados en una posición β uno con respecto al otro. Los ejemplos adecuados de compuestos que comprenden tres grupos cetona incluyen triacetilmetano, 1,1,2-triacetiletano, 2,4,6-heptanotrióna, 1,3,5- y ciclohexanotrióna. Un ejemplo de una tetracetona adecuada es 1,1,2,2-tetraacetiletano. Además, se puede usar un precursor de un compuesto orgánico que comprende un resto β -dicetona en el procedimiento de halogenación de acuerdo con esta invención. Por la expresión precursor de un compuesto orgánico que comprende un resto β -dicetona se entiende un compuesto orgánico que proporcionará un compuesto β -dicetona en las condiciones de la reacción de halogenación. Los ejemplos adecuados de dichos compuestos incluyen éteres enólicos. En una realización particularmente preferida, un compuesto orgánico que comprende β -dicetona se usa como el catalizador que no tiene un alto impedimento estérico. Por "alto impedimento estérico" se entiende que los tres átomos de carbono unidos a los grupos carbonilo comprenden juntos tres o menos átomos de hidrógeno.

En otra realización preferida, se usa como catalizador un compuesto que comprende un resto β -dicetona o resto β -ceto-aldehído, que tiene un punto de fusión menor que 500°C, más preferiblemente menor que 400°C y lo más preferiblemente menor que 300°C. Preferiblemente, dicho catalizador tiene un punto de ebullición mayor que 120°C con el fin de reducir la cantidad de catalizador que terminará en el producto halogenado aislado.

El compuesto orgánico según la presente invención que se va a halogenar, con uno o ambos grupos hidroxilo, comprende al menos un resto diol vecinal. Por la expresión resto diol vecinal se entiende que el compuesto orgánico comprende al menos dos grupos hidroxilo en una posición vecinal uno con respecto al otro, es decir los grupos hidroxilo están unidos a átomos de carbono adyacentes. Los grupos OH pueden ser grupos funcionales OH

primarios, secundarios o terciarios. Dichos compuestos pueden comprender, además de los grupos funcionales diol vecinales, heteroátomos tales como haluro, azufre, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio, boro o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el compuesto orgánico que se va a halogenar según la presente invención es un líquido a la temperatura de reacción.

- 5 Los ejemplos preferidos de compuestos orgánicos que son adecuados para la halogenación de acuerdo con el presente procedimiento incluyen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol y glicerol.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, se halogena glicerol (1,2,3-propanotriol). En este caso, preferiblemente se usa glicerol que se ha obtenido como un subproducto en la producción de biodiesel o durante conversiones de grasas o aceites de origen vegetal o animal en general, tal como en reacciones de saponificación, trans-esterificación o hidrólisis. Los productos halogenados producidos a partir del glicerol, es decir, diclorhidrinas o dibromhidrinas, preferiblemente se usan en procedimientos convencionales para producir epiclorhidrina y epibromhidrina, respectivamente, en presencia de una base. La preparación de la epiclorhidrina puede tener lugar como se describe, por ejemplo, en *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2*, p. 256, Vol. 16, páginas 30-31 o en el documento DE 1075103.

El haluro de hidrógeno se puede usar en forma de una solución acuosa o como haluro de hidrógeno gaseoso. El uso de haluro de hidrógeno gaseoso es el más preferido. El haluro de hidrógeno usado en el procedimiento según la presente invención preferiblemente es bromuro de hidrógeno o cloruro de hidrógeno. El cloruro de hidrógeno es lo más preferido. Aunque se prefiere la aplicación de ácido clorhídrico puro (>99% puro), un experto en la técnica se dará cuenta de que el procedimiento según la presente invención es particularmente adecuado para la aplicación de materias primas con pureza solo limitada, p. ej., HCl producido como un subproducto de un procedimiento de producción química.

En una realización del procedimiento según la presente invención, el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal se pone en un recipiente de reacción cerrado, se calienta y presuriza en una atmósfera de haluro de hidrógeno gaseoso en presencia del catalizador que comprende un resto β -dicetona. La presente invención puede incluir diferentes esquemas de procedimiento. Así, el procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo, preferiblemente en una operación semicontinua, o en un sistema de operación continuo tal como en una cascada de reactores de flujo continuo de tipo líquido-gas.

En un procedimiento discontinuo de ejemplo, el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal que se va a halogenar y el catalizador que comprende un resto β -dicetona se cargan en un recipiente de reacción. Después se añade haluro de hidrógeno gaseoso a la presión deseada, y la mezcla de reacción se calienta a la temperatura deseada durante el periodo de tiempo deseado. La mezcla de reacción después se descarga del recipiente de reacción y se purifica o se envía a otro equipo para el procesamiento posterior, o al almacenamiento.

En un procedimiento semicontinuo ilustrativo, se alimentan uno o más de los reactivos a un recipiente de reacción a lo largo de un periodo de tiempo durante la reacción, mientras que otros reactivos se alimentan solo al inicio de la reacción. En dicho procedimiento, por ejemplo, el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal y el catalizador que comprende un resto β -dicetona se pueden alimentar en un solo lote en un reactor de halogenación, que después se mantiene en condiciones de reacción durante un tiempo adecuado, mientras que se alimenta un haluro de hidrógeno gaseoso de forma continua durante la reacción a la velocidad deseada, que puede ser a flujo constante o presión constante. Después de la reacción, se puede terminar la alimentación de haluro de hidrógeno y el contenido del reactor se puede descargar para el almacenamiento, purificación o procesamiento adicional.

En una producción a gran escala de productos químicos, se prefiere usar un procedimiento continuo. El procedimiento continuo puede ser, por ejemplo, un procedimiento de un solo paso o de reciclado. En un procedimiento de un solo paso, uno o más de los reactivos pasan por el equipo del procedimiento una vez y después el efluente resultante del reactor se envía para la purificación o procesamiento posterior. En dicho esquema, el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal y el catalizador que comprende un resto β -dicetona se pueden alimentar al equipo y añadir cloruro de hidrógeno gaseoso según se desee en un solo punto o en múltiples puntos a lo largo del equipo del procedimiento, que pueden incluir reactores de tanque agitado continuamente, tubos, tuberías o combinaciones de los mismos.

En un procedimiento de reciclado continuo, uno o más de los materiales de partida sin reaccionar, productos intermedios de reacción, haluro de hidrógeno o el catalizador según la presente invención, que salen del equipo del procedimiento se vuelven a reciclar a un punto anterior en el procedimiento. De esta forma, se maximizan las eficacias de las materias primas y/o se reutilizan los catalizadores. Puesto que los catalizadores se reutilizan en dicho esquema de procedimiento, puede ser deseable usar los catalizadores en una concentración mayor que en el caso de un procedimiento en un solo paso, donde a menudo se descartan. Esto puede dar como resultado reacciones más rápidas o equipo del procedimiento más pequeño, lo cual produce menores costes de capital para el equipo usado.

El tiempo de permanencia medio total de la mezcla de reacción en el reactor, típicamente es al menos 15 minutos, preferiblemente al menos 2 horas, y lo más preferiblemente al menos 4 horas. Típicamente, el tiempo de permanencia medio total es menor que 24 horas, más preferiblemente menor que 18 horas, lo más preferiblemente menor que 12 horas.

- 5 Las solicitudes de patente internacional WO 2006/020234 y WO 2005/054167 muestran ejemplos detallados del equipo adecuado para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención.

10 El catalizador según la presente invención se puede introducir en el recipiente de reacción solo o en forma de una solución en uno de los reaccionantes, p. ej. glicerol, o en un disolvente orgánico adecuado. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes y ésteres. La adición del catalizador se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. El catalizador según la presente invención típicamente se usa en una cantidad de al menos 0,05% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, y lo más preferiblemente al menos 1% en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción líquida. Preferiblemente, se usa no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 25% en peso, y lo más preferiblemente no más de 15% en peso de catalizador, basado en el peso total de la mezcla de reacción líquida.

15 El compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal se puede poner en contacto con el haluro de hidrógeno gaseoso de una forma convencional. Por ejemplo, se puede añadir mediante inyectores, placas o tubos perforados, placas microporosas y eyectores. Típicamente, para cada mol de grupos hidroxilo que se va a halogenar, se añade al menos 1 mol, más preferiblemente al menos 1,1 moles, e incluso más preferiblemente al menos 1,2 moles de haluro de hidrógeno gaseoso. Típicamente, no se añaden más de 10 moles, preferiblemente no más de 5 moles y lo más preferiblemente no más de 3 moles de haluro de hidrógeno gaseoso por cada mol de grupos hidroxilo que se va a halogenar. Como entenderá el experto en la técnica, si el procedimiento se lleva a cabo por circulación de al menos parte de la mezcla de reacción, se puede usar menos de 1 mol de haluro de hidrógeno gaseoso por cada mol de grupos hidroxilo que se va a halogenar.

20 Se puede preferir purificar el compuesto orgánico que se va a halogenar, antes de usarlo en la reacción de halogenación eliminando contaminantes, p. ej. agua, contaminaciones orgánicas o contaminaciones inorgánicas, antes de usar. La purificación se puede llevar a cabo usando técnicas de purificación bien conocidas en la técnica, tales como destilación, extracción, absorción, centrifugación, y otros métodos adecuados.

25 La recuperación del producto halogenado se puede lograr en una variedad de formas. Preferiblemente se logra por destilación o evaporación, preferiblemente en una forma continua, sea directamente desde el recipiente de reacción o desde una parte separada del equipo tal como un vaporizador o una columna de destilación. Alternativamente, el producto halogenado se puede aislar por extracción de líquido o absorción.

30 Para lograr conversiones mayores, puede ser aconsejable separar al menos parte del agua producida durante la reacción. Esto se puede lograr, por ejemplo, por destilación a presión reducida. Para este propósito, se puede usar cualquier dispositivo usado convencionalmente para la destilación, tal como evaporadores de diferentes construcciones con o sin una fuente de calor, columnas de rectificación con diferentes interiores tales como bandejas, empaquetamiento estructurado, empaquetamiento aleatorio, etc.

35 El procedimiento según la presente invención típicamente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 20°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 60°C, y lo más preferiblemente al menos 80°C. La temperatura preferiblemente es como máximo 160°C, más preferiblemente como máximo 150°C, incluso más preferiblemente como máximo 140°C.

40 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de al menos 0,3 bar, preferiblemente al menos 0,5 bar, puesto que la presión reducida tendrá un efecto negativo en la velocidad de reacción general. Preferiblemente, la presión no es mayor que 10 bar, más preferiblemente no es mayor que 5 bar y lo más preferiblemente no es mayor que 3 bar. Lo más preferiblemente, el procedimiento de halogenación se lleva a cabo a presión atmosférica.

45 Con el presente procedimiento terminan cantidades significativamente menores de catalizador en el producto comparado con los procedimientos en donde se usan catalizadores de la técnica anterior tales como acetona, y a menudo no se pueden detectar en absoluto cantidades en trazas de catalizador.

50 En una realización según la invención, se usa glicerol como el compuesto orgánico que se va a clorar. La monoclorhidrina producida preferiblemente se usa para preparar glicidol poniéndola en contacto con una base. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/016149. La diclorhidrina (a menudo una mezcla de 2,3-dicloropropan-1-ol y 1,3-dicloropropan-2-ol) producida preferiblemente se usa para preparar epiclorhidrina poniéndola en contacto con una base. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2*, pág. 256 (1957); *Organic Syntheses, Coll. Vol. 1*, pág. 233 (1958); documentos GB 2173496; US 4.496.753; US 2008/0015369; US 2008/0015370; US 2008/0045728; o EP 1059278.

55 En otra realización según la invención, se usa 1,2-etanodiol como el compuesto orgánico que se clora para producir cloroetanol. Se puede preparar óxido de etileno poniendo en contacto el cloroetanol con una base (véase, por ejemplo, Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, Tercera edición, Vol. 9, John Wiley & Sons (1980), pág.

432-471; Wurtz, A. (1859). *Compt. rend.* 48: 101-104; P. P. McClellan (1950). "Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol". *Ind. Eng. Chem.* 42: 2402-2407).

5 En otra realización más según la invención, se usa 1,2-propanodiol como el compuesto orgánico que se clora para producir cloropropanol. Típicamente, se obtiene una mezcla de 1-cloro-2-propanol y 2-cloro-1-propanol, siendo la parte mayoritaria el 1-cloro-2-propanol. El óxido de propileno se puede preparar poniendo en contacto el cloropropanol con una base. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en *Organic Syntheses, Coll. Vol. 8*, pág. 434 (1993); Vol. 66, pág. 160 (1988); y Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, Tercera edición, Vol. 19, John Wiley & Sons (1982), pág. 246-274).

El procedimiento según la presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos.

10 Ejemplos 1-3 y ejemplos comparativos A-C

Se usó el siguiente ensayo de cribado para evaluar la actividad catalítica. Se llenó un vial pequeño con una mezcla de glicerol (por ejemplo, J.T. Baker) y ácido clorhídrico (solución acuosa al 36-38%, por ejemplo, J.T. Baker). Una mezcla típica consistía en 15% en peso de glicerol y 85% en peso de solución de ácido clorhídrico. Se añadió al vial un catalizador, en una cantidad de aproximadamente 0,2 a 10 gramos de mezcla. Posteriormente el vial se calentó a 15 60-70°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60-80 horas. La composición orgánica se analizó por HPLC. La actividad catalítica se evaluó como la cantidad relativa de dicloropropanol (DCH) formada en el vial de ensayo comparada con el DCH formado en un tubo de ensayo de blanco, es decir sin adición de un catalizador. Se usaron 2,3-pentanodiona (por ejemplo, Acros), 1,3-ciclohexanodiona (por ejemplo, Aldrich), y 3,5-heptanodiona (por ejemplo, Aldrich) en los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente. Los resultados se resumen en la tabla 1 y se comparan con los resultados obtenidos sin usar catalizador (ejemplo comparativo A), usando acetona (ejemplo comparativo B), y etilmetilcetona (ejemplo comparativo C) (acetona y MEK por ejemplo Fluka).

20 Como puede derivarse de la tabla 1, los catalizadores según la invención demuestran actividad catalítica mejorada comparada con las monocetonas tales como acetona y MEK. Además, se observa una buena selectividad respecto al DCH.

25 Tabla 1

Ejemplo	Catalizador	Fracción de catalizador [% en peso]	Fracción molar [% en moles]		
			glicerol	MCH	DCH
A	ninguno		98,2%	1,8%	0,0%
B	acetona	2,3%	56,3%	41,8%	1,9%
C	etilmetilcetona (MEK)	2,9%	68,8%	30,4%	0,8%
1	2,4-pentanodiona	3,5%	15,5%	71,3%	13,2%
2	1,3-ciclohexanodiona	2,8%	15,6%	68,8%	15,6%
3	3,5-heptanodiona	2,9%	12,7%	69,4%	17,8%

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento de halogenación catalítica de un compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de poner en contacto el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal, con un haluro de hidrógeno en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador es un compuesto orgánico que comprende un resto β -dicetona o un resto β -cetoaldehído.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador es un compuesto orgánico que comprende un resto β -dicetona.
- 10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste en 2,4-pentanodiona, 1-fenil-1,3-butanodiona, dibenzoilmetano, 3,5-heptanodiona, 1,3-ciclopentanodiona, 2,4-hexanodiona, 1,3-ciclohexanodiona, triacetilmetano, 1,1,2-triacetiletano, 2,4,6-heptanotriona, 1,3,5-ciclohexanotriona y 1,1,2,2-tetraacetiletano.
- 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,2-pentanodiol, 1,2-hexanodiol y glicerol.
- 15 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno.
- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde el cloruro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno gaseoso.
- 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde para cada mol de grupos hidroxilo que se va a halogenar, se añaden entre 1 y 10 moles de haluro de hidrógeno.
- 20 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 160°C.
- 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal es glicerol y el haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno gaseoso.
- 25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde se prepara monoclorhidrina que posteriormente se usa para preparar glicidol, poniendo en contacto la monoclorhidrina con una base.
- 11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde se prepara diclorhidrina que posteriormente se usa para preparar epiclorhidrina, poniendo en contacto la diclorhidrina con una base.
- 30 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el compuesto orgánico que comprende al menos un resto diol vecinal es 1,2-etanodiol o 1,2-propanodiol y el haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno gaseoso.
- 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en donde el cloroetanol o cloropropanol resultante se usa posteriormente para preparar óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente, poniendo en contacto el cloroetanol o cloropropanol respectivamente, con una base.