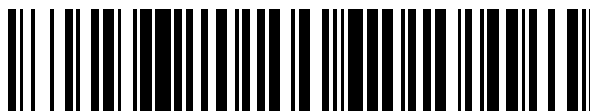


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 599**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/04** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07C 68/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2003** **E 03784544 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015** **EP 1535896**

54 Título: **Método para producir un éster carbónico**

30 Prioridad:

**07.08.2002 JP 2002229385**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2015**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION  
(100.0%)  
1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU  
TOKYO 100-8440, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAKE, NOBUHISA y  
WATANABE, TOMONARI**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

### Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 552 599 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

Método para producir un éster carbónico

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

### Sector de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir un éster carbónico a partir de un compuesto organometálico y dióxido de carbono. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para producir un éster carbónico, que comprende las etapas de: (1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, en la que la primera mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo, para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica del aducto para obtener una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo, (2) someter la mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo la mezcla de reacción en una primera parte que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable, y (3) hacer reaccionar la segunda parte de la mezcla de reacción con un alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, en el que la segunda mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo.

Mediante el método de la presente invención, puede producirse un éster carbónico con alto rendimiento a partir de un compuesto organometálico que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono. Una ventaja de este método es que el dióxido de carbono no presenta toxicidad ni corrosividad y es barato. Además, el método de la presente invención es ventajoso no solamente en que el compuesto organometálico, después de la utilización en este método, puede regenerarse y reciclarse para su reutilización en el método, sino también en que el compuesto organometálico no reactivo no regenerable formado en el método puede eliminarse del sistema de reacción, obteniéndose de este modo una producción eficiente y estable de un éster carbónico. Además, no existe necesidad de utilización de una gran cantidad de un agente deshidratante, previniendo de este modo la aparición de residuos derivados del agente deshidratante. Por lo tanto, el método de la presente invención es muy útil comercialmente y presenta un elevado valor comercial.

### Técnica anterior

Un éster carbónico es un compuesto útil. Por ejemplo, un éster carbónico se utiliza como aditivo para diversos fines, tales como un aditivo para gasolina para mejorar el octanaje de una gasolina, y un aditivo para combustible diésel para reducir la cantidad de partículas en el gas de escape generado por la combustión de un combustible diésel. Un éster carbónico también se utiliza como agente de alquilación, agente de carbonilación, disolvente y similares en el sector de la síntesis de compuestos orgánicos, tales como policarbonatos, uretanos, productos farmacéuticos y agroquímicos. Un éster carbónico también se utiliza como electrolito para baterías de litio, como materia prima para producir un aceite lubricante y como materia prima para producir un desoxidante, que puede utilizarse para impedir que las tuberías de caldera se oxiden.

Como método convencional para producir un éster carbónico, puede mencionarse un método en el que se hace reaccionar fosgeno, utilizado como fuente de carbonilo, con un alcohol, produciendo de este modo un éster carbónico. Dado que el fosgeno utilizado en este método es extremadamente dañino y altamente corrosivo, este método es desventajoso en que el transporte y almacenamiento de fosgeno requiere un gran cuidado y, además, existe un gran coste para el mantenimiento del equipo de producción y para garantizar la seguridad. Además, este método plantea el problema de que es necesario desechar el ácido clorhídrico producido como subproducto de desecho.

Otro método convencional para producir un éster carbónico es un método de carbonilación oxidativa en el que se hace reaccionar monóxido de carbono, utilizado como fuente de carbonilo, con un alcohol y oxígeno en presencia de un catalizador, tal como cloruro de cobre, produciendo de este modo un éster carbónico. En este método, se utiliza monóxido de carbono (que es extremadamente dañino) a alta presión; por lo tanto, este método es desventajoso en que existe un gran coste para el mantenimiento del equipo de producción y para garantizar la seguridad. Además, este método plantea el problema de que se produce una reacción secundaria, tal como la oxidación del monóxido de carbono para formar dióxido de carbono. Por estas razones, se ha deseado desarrollar un método más seguro y eficiente para producir un éster carbónico.

En estos métodos convencionales, en los que se utiliza fosgeno o monóxido de carbono como materia prima, un halógeno, tal como cloro, está contenido en la propia materia prima o en el catalizador utilizado. Por lo tanto, en estos métodos, el éster carbónico obtenido contiene una cantidad vestigial de un halógeno que no puede eliminarse completamente mediante una simple etapa de purificación. Cuando dicho éster carbónico se utiliza como aditivo para gasolina, aditivo para gasóleo o material para producir equipos electrónicos, existe el peligro de que el halógeno contenido en el éster carbónico cause corrosión del equipo. Para reducir la cantidad de halógeno en el éster carbónico a solamente una cantidad vestigial, es necesario realizar una purificación exhaustiva del éster carbónico. Por esta razón, se ha deseado desarrollar un método para producir un éster carbónico, que no utilice ninguna materia prima que contenga halógeno ni ningún catalizador que contenga halógeno.

Por otro lado, se ha llevado a utilización práctica un método, en el que se hace reaccionar dióxido de carbono con óxido de etileno o similar para obtener un éster carbónico cíclico, y el éster carbónico cíclico obtenido se hace reaccionar con metanol, produciendo de este modo carbonato de dimetilo. Este método es ventajoso en que el dióxido de carbono como materia prima es inocuo, y en que ninguna sustancia corrosiva, tal como ácido clorhídrico, sustancialmente no se utiliza ni se genera. Sin embargo, este método plantea los siguientes problemas. En este método se produce etilenglicol como subproducto; por lo tanto, desde el punto de vista de la reducción del coste, es necesario encontrar maneras para utilizar eficazmente el etilenglicol producido como subproducto. Además, es difícil realizar un transporte seguro de etileno (que es una materia prima para producir óxido de etileno) y óxido de etileno. Por lo tanto, para obviar la necesidad del transporte, es necesario que una planta para producir un éster carbónico mediante este método se construya en una ubicación que sea adyacente a una planta para producir etileno y óxido de etileno.

También se conoce un método en el que el dióxido de carbono, utilizado como una fuente de carbonilo, se somete a una reacción en equilibrio con un alcohol en presencia de un catalizador, que comprende un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono, formando de este modo un éster carbónico y agua. Esta reacción en equilibrio se representa mediante la siguiente fórmula (3):



(R representa un grupo hidrocarburo insaturado o saturado)

Este método es ventajoso en que el dióxido de carbono y un alcohol como materias primas son inocuos. Sin embargo, este método emplea una reacción en equilibrio en la que se forman un éster carbónico y agua simultáneamente como productos. También en el método de carbonilación oxidativa mencionado anteriormente, que utiliza monóxido de carbono, se forma agua. Sin embargo, el método de carbonilación oxidativa no emplea una reacción en equilibrio. El equilibrio de una reacción en equilibrio que utiliza dióxido de carbono como materia prima está desplazado termodinámicamente hacia el sistema original. Por lo tanto, el método que utiliza la reacción en equilibrio tiene el problema de que, para producir un éster carbónico con alto rendimiento, es necesario que el éster carbónico y el agua como productos se eliminen del sistema de reacción. Además, también existe el problema de que el agua formada descompone el catalizador, de modo que no solamente se ve obstaculizada la reacción, sino que, además, el número de recambio del catalizador (es decir, el número de ciclos de regeneración y reutilización) es solamente de 2 ó 3. Para resolver este problema, se han propuesto diversos métodos para eliminar el agua (que es un producto) utilizando un agente deshidratante.

Por ejemplo, se ha propuesto un método en el que se hace reaccionar un alcohol y dióxido de carbono entre sí en presencia de un alcóxido metálico como catalizador, formando de este modo un éster carbónico y agua, en el que una gran cantidad de diciohexilcarbodiimida (DCC) (que es un agente deshidratante orgánico caro) o similares se utiliza como agente deshidratante (véase el documento Collect. Czech. Chem. Commun. Vol. 60, 687-692 (1995)). Este método tiene el problema de que el agente deshidratante, después de la utilización, no puede regenerarse, dando como resultado la aparición de una gran cantidad de un residuo derivado del agente deshidratante.

Otro método para producir un éster carbónico utiliza un ortoéster de ácido carboxílico como agente deshidratante orgánico (véase la memoria descriptiva abierta a inspección pública de solicitud de patente japonesa no examinada nº Hei 11-35521). (En este documento de patente, hay descripciones que rezan: "un ortoéster de ácido carboxílico se hace reaccionar con dióxido de carbono" y "un acetal se hace reaccionar con dióxido de carbono". Sin embargo, como resultado de recientes estudios en la técnica, se supone en general que la verdadera ruta de reacción es la siguiente. "Un alcohol y dióxido de carbono se hacen reaccionar entre sí para obtener un éster carbónico y agua. El agua se hace reaccionar con un ortoéster de ácido carboxílico"). Este método tiene problemas en que un ortoéster de ácido carboxílico (que es un compuesto caro) se utiliza como agente deshidratante, y se produce acetato de metilo como subproducto (véase "Kagaku Sochi ("Chemical Equipment")", Vol. 41, nº 2, 52-54 (1999)). Por lo tanto, este método es tan defectuoso como los métodos mencionados anteriormente.

Además, otro método utiliza una gran cantidad de un acetal como agente deshidratante orgánico (véase la patente

alemana nº 4310109). También existe un documento de patente en el que se describe que un acetal y dióxido de carbono se hacen reaccionar entre sí utilizando, como catalizador, un alcóxido metálico u óxido de dibutilestano (véase la memoria descriptiva abierta a inspección pública de solicitud de patente japonesa no examinada nº 2001-31629). (Con respecto a la reacción descrita en esta última, como resultado de recientes estudios en la técnica, se supone en general que la auténtica ruta de reacción es la siguiente. “Un alcohol y dióxido de carbono se hacen reaccionar entre sí para obtener un éster carbónico y agua. El agua se hace reaccionar a continuación con un acetal”). Sin embargo, estos documentos de patente no dan a conocer o sugieren un método para producir de forma eficiente un acetal sin formar un residuo. Además, los métodos dados a conocer en estos documentos de patente tienen el problema de que, cuando se utiliza un acetal como agente deshidratante, se forman grandes cantidades de subproductos, tales como una cetona y un aldehído, como residuos.

Los efectos pretendidos mediante los métodos que emplean un agente deshidratante orgánico son mejorar el número de recambio de un catalizador. Sin embargo, un agente deshidratante orgánico se consume en una cantidad estequiométrica según la formación de un éster carbónico (y agua como subproducto), de modo que se consume una gran cantidad de agente deshidratante orgánico, formándose de este modo una gran cantidad de un producto de degeneración del agente deshidratante orgánico. Por lo tanto, es necesario realizar una etapa adicional de regeneración de una gran cantidad de un agente deshidratante orgánico degenerado. Además, a pesar de la utilización de un agente deshidratante orgánico en una gran cantidad, sigue existiendo la posibilidad de que se produzca la desactivación de un catalizador. La razón es la siguiente. En el método convencional para producir un éster carbónico utilizando la reacción en equilibrio de la fórmula mencionada anteriormente (3), el dióxido de carbono está en un estado supercrítico. En general, en dióxido de carbono supercrítico, un catalizador muestra mala solubilidad, y es probable que las partículas de catalizador se adhieran entre sí. Por lo tanto, existe el problema de que, cuando se utiliza un compuesto de organoestano (que es susceptible de polimerización) como catalizador en dióxido de carbono supercrítico, es probable que el compuesto de organoestano como catalizador se desactive debido a su polimerización.

También se ha propuesto un método que emplea un agente deshidratante sólido (véase Applied Catalysis Vol. 142, L1-L3 (1996)). Sin embargo, este método tiene el problema de que el agente deshidratante sólido no puede regenerarse, formándose de este modo una gran cantidad de un residuo.

También se conoce un método en el que un alcohol (metanol) y dióxido de carbono se hacen reaccionar entre sí en presencia de un óxido metálico (óxido de dibutilestano) para obtener de este modo una mezcla de reacción, y la mezcla de reacción obtenida se enfría y se introduce en una columna rellena que contiene un agente deshidratante sólido, desplazando de este modo gradualmente el equilibrio hacia el éster carbónico mientras se efectúa la deshidratación, para obtener un éster carbónico (véase la memoria descriptiva abierta a inspección pública de solicitud de patente japonesa no examinada nº 2001-247519). Este método se basa en una técnica en la que una técnica convencional de utilización de un agente deshidratante se combina con el fenómeno conocido de que la capacidad de adsorción de agua de un agente deshidratante convencional (tal como tamices moleculares) muestra una dependencia de la temperatura. Un agente deshidratante (tal como tamices moleculares) muestra menor capacidad de adsorción de agua a altas temperaturas que a bajas temperaturas. Por lo tanto, para eliminar una cantidad vestigial de agua (subproducto) de una mezcla de reacción que contiene una cantidad muy en exceso de un alcohol de bajo peso molecular utilizado como disolvente, es necesario enfriar la mezcla de reacción, en la que se alcanza un equilibrio en condiciones de temperatura y presión altas, antes de introducir la mezcla de reacción en una columna rellena que contiene un agente deshidratante sólido. Además, para incrementar la conversión de un alcohol como materia prima, es necesario que la mezcla de reacción que se ha enfriado y deshidratado en la columna rellena se devuelva a condiciones de temperatura y presión altas que son necesarias para la reacción. Por lo tanto, este método tiene los problemas de que es necesario consumir una cantidad extremadamente grande de energía para enfriar y calentar, y de que se necesita una gran cantidad de un agente deshidratante sólido. Este método se utiliza muy ampliamente para producir un éster alifático que tiene una constante de equilibrio relativamente grande. Sin embargo, en la producción de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol, en la que el equilibrio de la reacción está desplazado en gran medida hacia el sistema original, este método no puede utilizarse adecuadamente, dado que plantea el grave problema de que es necesario repetir la operación mencionada anteriormente, que requiere un consumo muy grande de energía para enfriar y calentar. Además, para regenerar un agente deshidratante degenerado que ha adsorbido agua hasta la saturación, generalmente es necesario calcinar el agente deshidratante degenerado a varios cientos de °C, haciendo de este modo que este método sea comercialmente desventajoso. Además, en este método, solamente se elimina uno (agua) de los dos productos de una reacción en equilibrio y, por lo tanto, existe el problema de que, cuando la reacción en equilibrio progresa para incrementar la concentración de éster carbónico del sistema de reacción, se vuelve improbable que la reacción progrese más, es decir, este método sigue estando bajo la restricción de una reacción en equilibrio. Además, el óxido de dibutilestano, que se usa como catalizador en este método, muestra una solubilidad extremadamente baja en metanol y, por lo tanto, casi todo el óxido de dibutilestano como catalizador permanece en forma sólida en la mezcla de reacción. Por lo tanto, cuando la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente en una etapa de refrigeración, la mezcla de reacción se convierte en una suspensión blanca, causando de este modo el problema de que, en una etapa de deshidratación posterior, realizada utilizando una columna rellena que contiene un agente deshidratante, la suspensión causa la obstrucción de la columna rellena.

En general, un método de deshidratación en el que el agua se elimina mediante destilación es bien conocido en el sector de las reacciones de síntesis orgánica. Sin embargo, en el sector de la producción de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol, aunque el documento "Study Report of Asahi Glass Association for Promotion of Industrial Technology (Asahi Garasu Kogyogijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku)", Vol. 33, 31-45 (1978) afirma que "la deshidratación por destilación está siendo estudiada en la actualidad", no ha habido ningún artículo o similar que afirme que se ha completado un método de deshidratación utilizando destilación.

Ha habido un artículo que menciona una separación por destilación de un éster carbónico a partir de una mezcla de reacción que contiene un alcóxido metálico, en la que la mezcla de reacción se obtiene haciendo reaccionar dióxido de carbono y un alcohol entre sí en presencia de un catalizador de alcóxido metálico; sin embargo, es conocido en la técnica que, cuando se utiliza un catalizador de alcóxido metálico, una separación por destilación causa una reacción inversa, haciendo de este modo difícil recuperar un éster carbónico mediante separación por destilación (véase "Journal of the Chemical Society of Japan (Nippon Kagaku Kaishi)", nº 10, 1789-1794 (1975)). Especialmente, no se conoce ningún método mediante el cual un éster carbónico que tiene un punto de ebullición elevado pueda separarse con alto rendimiento de una mezcla de reacción que contiene un alcóxido metálico.

Por otro lado, un alcóxido metálico es tan inestable que es susceptible de desactivación debido a la humedad del aire. Por lo tanto, en el método mencionado anteriormente, la manipulación de un alcóxido metálico requiere un cuidado estricto. Por esta razón, no se ha empleado ninguna técnica convencional que utilice un catalizador de alcóxido metálico en la producción comercial de un éster carbónico. Un catalizador de alcóxido metálico es un compuesto caro, y no se conoce ninguna técnica para regenerar un catalizador de alcóxido metálico desactivado.

Se ha propuesto un método para producir un éster carbónico utilizando un dialcóxido de dibutilestano como catalizador, en el que, durante la reacción, el catalizador se forma a partir de óxido de dibutilestano (que es estable a la humedad) añadido al sistema de reacción (véase la patente japonesa nº 3128576). Este método tiene el problema de que, aunque el óxido de dibutilestano que se carga en el sistema de reacción es estable, el óxido de dibutilestano se convierte, durante la reacción, en un dialcóxido de dibutilestano, que es inestable. Por lo tanto, este método no puede resolver el problema mencionado anteriormente de la inestabilidad de un catalizador de alcóxido metálico. Específicamente, este método tiene el defecto de que, una vez que la mezcla de reacción se ha eliminado del sistema de reacción para aislar el éster carbónico obtenido como producto de reacción, el dialcóxido de dibutilestano inestable se desactiva y no puede regenerarse mediante una técnica convencional. Por lo tanto, en este método, no existe otra elección que desechar el catalizador de dialcóxido de dibutilestano (que es caro) como un residuo después de la reacción.

Por otro lado, es conocido que cuando un alcóxido metálico (por ejemplo, un dialcóxido de dialquilestano) se calienta a aproximadamente 180°C, el alcóxido metálico sufre deterioro térmico y forma un alcóxido de trialquilestano y similares (véase "Kougyoukagakuasshi (Journal of the Society of Chemical Industry)", Vol. 72, nº 7, páginas 1543 a 1549 (1969)). También es conocido que el alcóxido de trialquilestano formado mediante el deterioro térmico tiene una muy baja capacidad de formar un éster carbónico (véase "J. Org. Chem.", Vol. 64, páginas 4506 a 4508 (1999)). Es difícil (o sustancialmente imposible) regenerar un dialcóxido de dialquilestano que tenga excelente actividad a partir del alcóxido de trialquilestano. Además, la formación de dicho compuesto degradado (es decir, un compuesto no reactivo, no regenerable) plantea el problema de que, cuando un alcóxido metálico se reutiliza como catalizador, el contenido de catalizador activo en el alcóxido metálico disminuye y, por lo tanto, la velocidad de la reacción y el rendimiento de éster carbónico disminuyen, haciendo difícil una producción estable de un éster carbónico. En dichos casos, para estabilizar la velocidad de la reacción y el rendimiento del éster carbónico, se emplea un método convencional en el que una pequeña cantidad de un alcóxido metálico fresco se añade al sistema de reacción. Sin embargo, este método plantea el problema de que, cuando la adición de un alcóxido metálico fresco se realiza dejando el producto de deterioro formado durante la reacción tal como está en el sistema de reacción, el producto de deterioro, que tiene una baja actividad catalítica, se acumula en una gran cantidad en el sistema de reacción. Como también es evidente a partir de lo anterior, no existe ningún método convencional en el que un alcóxido metálico se reutiliza eficazmente como catalizador; en todos los métodos convencionales para producir un éster carbónico, no existe otra elección que desechar el alcóxido metálico como un residuo después de la reacción, haciendo de este modo que la producción de un éster carbónico sea desventajosamente costosa.

Por lo tanto, en los métodos convencionales para producir un éster carbónico utilizando un alcóxido metálico, dióxido de carbono y un alcohol, cuando el alcóxido metálico (que es caro) ha perdido su actividad catalítica debido a hidrólisis o similar, no hay ninguna manera de regenerar y reutilizar fácil y eficazmente el alcóxido metálico. Por lo tanto, los métodos convencionales para producir un éster carbónico son desventajosos en que es necesario utilizar una gran cantidad de un agente deshidratante orgánico o un agente deshidratante sólido en combinación con una pequeña cantidad de un alcóxido metálico.

Tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, las técnicas según la técnica anterior para producir un éster carbónico tienen muchos problemas y, por lo tanto, no se han llevado a utilización práctica.

Para resolver estos problemas que acompañan a la técnica anterior, los inventores de la presente invención han propuesto, en el documento WO03/055840, un método novedoso para producir un éster carbónico. La característica

esencial del método novedoso se basa en que el método utiliza una ruta de reacción en la que un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se utiliza en una gran cantidad como precursor de un éster carbónico, pero no como catalizador, y el compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono para formar un aducto, seguida por una reacción de descomposición térmica del aducto, para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico. Los inventores de la presente invención han descubierto que puede producirse un éster carbónico con un alto rendimiento mediante el método. La mayoría de los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior han sido resueltos por el método. Sin embargo, incluso este método sigue planteando el problema de que un compuesto organometálico no reactivo no regenerable se forma durante la reacción y se acumula en el sistema de reacción.

## CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En esta situación, los inventores de la presente invención han realizado exhaustivos e intensivos estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente. En sus estudios, los inventores de la presente invención utilizaron las técnicas de su anterior invención, dada a conocer en el documento WO03/055840. Como resultado, se ha descubierto inesperadamente que los problemas pueden resolverse mediante un método para producir un éster carbónico, que comprende las etapas de: (1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, en la que la primera mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo, para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica del aducto para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo, (2) someter la mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo la mezcla de reacción en una primera parte, que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable, y (3) hacer reaccionar la segunda parte de la mezcla de reacción con un alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo. El éster carbónico puede aislarse fácilmente de la primera parte de la mezcla de reacción mediante un método convencional, tal como destilación. La segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) puede recuperarse y reciclarse a la etapa (1), en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos se utiliza en la reacción mencionada anteriormente para producir un éster carbónico. En base a estos descubrimientos, se ha completado la presente invención.

Por consiguiente, un objetivo principal de la presente invención es dar a conocer un método en el que un compuesto organometálico reactivo utilizado en la reacción puede reutilizarse sin necesidad de utilizar una gran cantidad de un agente deshidratante y mediante el cual la producción comercial de un éster carbónico con un alto rendimiento puede realizarse de forma continua y repetidamente un número cualquiera de veces mientras se elimina un compuesto organometálico no reactivo no regenerable del sistema de reacción.

El anterior y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada en relación con los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

## DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

En los dibujos:

La figura 1 es el diagrama de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN del compuesto organometálico reactivo que tiene un grupo 2-etilhexiloxi utilizado en la etapa (1) en el ejemplo 1; y

la figura 2 es el diagrama de  $^{119}\text{Sn}$ -RMN del compuesto no reactivo, no regenerable que se extrae por destilación en la etapa (2) del ejemplo 1.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención, se da a conocer un método para producir un éster carbónico, que comprende las etapas de:

(1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, comprendiendo la primera mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono, para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo,

seguido de la descomposición térmica del aducto para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo,

5 (2) someter la mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo la mezcla de reacción en una primera parte que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable, y

10 (3) hacer reaccionar la segunda parte de la mezcla de reacción con un primer alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, comprendiendo la segunda mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono.

15 Para una fácil comprensión de la presente invención, a continuación se enumeran las características esenciales y diversas realizaciones preferentes de la presente invención.

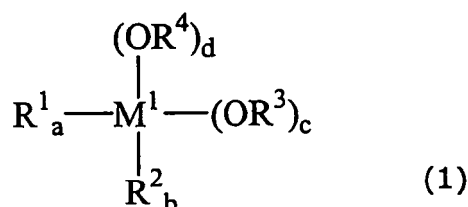
20 1. Un método para producir un éster carbónico, que comprende las etapas de:

(1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, comprendiendo la primera mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono,

25 en el que el compuesto organometálico reactivo se utiliza en una cantidad que es de 1/50 a 1 vez la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del dióxido de carbono,

30 en el que el compuesto organometálico reactivo comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende:

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1):



35 en la que:

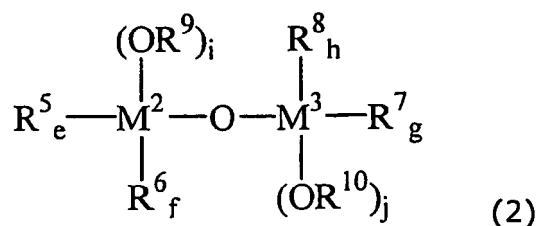
$\text{M}^1$  representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

40 cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

45 cada uno de  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ ; y

50 cada uno de a y b es un número entero de 0 a 2,  $a + b = 0$  a 2, cada uno de c y d es un número entero de 0 a 4, y  $a + b + c + d = 4$ ; y

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2):



en la que:

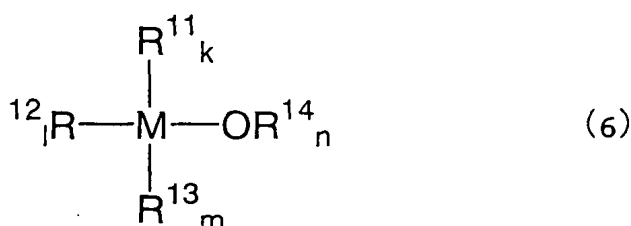
5 cada uno de  $\text{M}^2$  y  $\text{M}^3$  representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

10 cada uno de  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

15 cada uno de  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ ; y

20 cada uno de e, f, g y h es un número entero de 0 a 2,  $e + f = 0$  a 2,  $g + h = 0$  a 2, cada uno de i y j es un número entero de 1 a 3,  $e + f + i = 3$ ,  $g + h + j = 3$ .

y en el que el compuesto no reactivo no regenerable es un compuesto representado mediante la fórmula (6):



en la que

25 M representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

30 cada uno de  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , y  $\text{R}^{13}$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

35  $\text{R}^{14}$  representa un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ ; y

40 cada uno de k, l, y m es un número entero de 0 a 4,  $k + l + m = 3$  ó 4, n es un número entero de 0 ó 1 y  $k + l + m + n = 4$ ,

para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica del aducto

45 para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo,



(2) someter la mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo la mezcla de reacción en una primera parte que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable, y

5 (3) hacer reaccionar la segunda parte de la mezcla de reacción con un primer alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, comprendiendo la segunda mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un  
10 compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono.

2. El método, según el punto 1 anterior, que comprende además, después de la etapa (3), una etapa (4) en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se recupera y se recicla a la etapa (1).

15 3. El método, según el punto 1 anterior, en el que cada uno de  $R^3$  y  $R^4$  en la fórmula (1) y  $R^9$  y  $R^{10}$  en la fórmula (2) representa independientemente un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo alquilo  $C_5-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo alqueno  $C_4-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado.

20 4. El método, según el punto 1 anterior, en el que cada uno de  $M^1$  en la fórmula (1) y  $M^2$  y  $M^3$  en la fórmula (2) representa un átomo de estaño.

5. El método, según el punto 1 anterior, en el que el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) se produce a partir de un óxido de organoestaño y un alcohol.

25 6. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que, en la etapa (1), el compuesto organometálico reactivo se utiliza en, como mínimo, una forma seleccionada entre el grupo que comprende una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.

30 7. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que la reacción en la etapa (1) se realiza a 20°C o más.

8. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que la reacción de la etapa (1) se realiza en presencia de un segundo alcohol, que es igual o diferente al primer alcohol utilizado en la etapa (3).

35 9. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que, en la etapa (2), la separación de la mezcla de reacción en la primera parte y la segunda parte se realiza en presencia de un alcohol, que es igual o diferente al primer alcohol utilizado en la etapa (3).

40 10. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que el primer alcohol utilizado en la etapa (3) es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que comprende un alcohol alquílico que tiene un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un alcohol cicloalquílico que tiene un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un alcohol alquenoalílico que tiene un grupo alqueno  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, y un alcohol aralquílico que tiene un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ .

45 11. El método, según el punto 10 anterior, en el que el primer alcohol tiene un punto de ebullición que es superior al punto de ebullición del agua, medido a presión atmosférica.

50 12. El método, según el punto 11 anterior, en el que el primer alcohol es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que comprende 1-butanol, 2-metil-1-propanol, un alcohol alquílico que tiene un grupo alquilo  $C_5-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un alcohol alquenoalílico que tiene un grupo alqueno  $C_4-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un alcohol cicloalquílico que tiene un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , y un alcohol aralquílico que tiene un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ .

55 13. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que la eliminación del agua en la etapa (3) se realiza mediante separación por membrana.

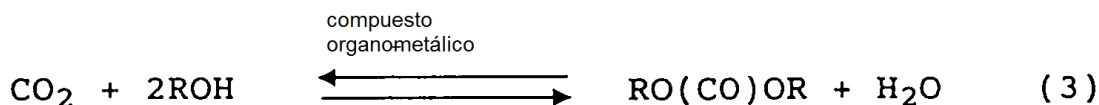
14. El método, según el punto 13 anterior, en el que la separación por membrana es pervaporación.

60 15. El método, según el punto 1 ó 2 anterior, en el que la eliminación del agua en la etapa (3) se realiza mediante destilación.

En lo sucesivo, en el presente documento, la presente invención se describe en detalle.

65 Tal como se ha descrito anteriormente, los métodos convencionales (excepto el método propuesto por los inventores de la presente invención en el documento WO03/055840 mencionado anteriormente) para producir un éster

carbónico emplea una reacción en equilibrio representada mediante la siguiente fórmula (3):



(R representa un grupo hidrocarburo insaturado o saturado)

Es decir, como métodos convencionales (excepto el método propuesto por los inventores de la presente invención en el documento WO03/055840 mencionado anteriormente), pueden mencionarse un método en el que un agente deshidratante se utiliza para una mezcla de reacción que contiene el sistema de reacción en equilibrio (representado mediante la fórmula (3) anterior), en el que el sistema de reacción en equilibrio contiene un sistema de producto que comprende un éster carbónico y agua; y un método en el que una mezcla de reacción que contiene el sistema de reacción en equilibrio mencionado anteriormente se enfría y se somete a un tratamiento de deshidratación, en el que la mezcla de reacción se introduce en una columna rellena que contiene un agente deshidratante sólido y se hace circular a través de la columna rellena, para deshidratar gradualmente el sistema de reacción en equilibrio, para suprimir de este modo una reacción de descomposición del catalizador y acumular un éster carbónico que se está formando en una cantidad vestigial.

Por otro lado, el concepto técnico del método de la presente invención es completamente diferente del concepto técnico de los métodos convencionales.

La reacción realizada en el método de la presente invención es básicamente la misma que la reacción realizada en el método propuesto por los inventores de la presente invención en el documento WO03/055840 mencionado anteriormente. Antes de explicar el método de la presente invención, la esencia del método del documento WO03/055840 mencionado anteriormente se explica brevemente a continuación.

El método del documento WO03/055840 se caracteriza:

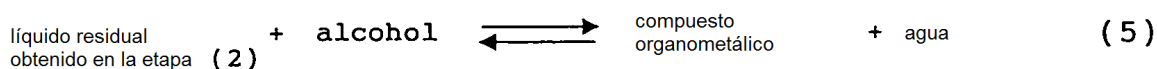
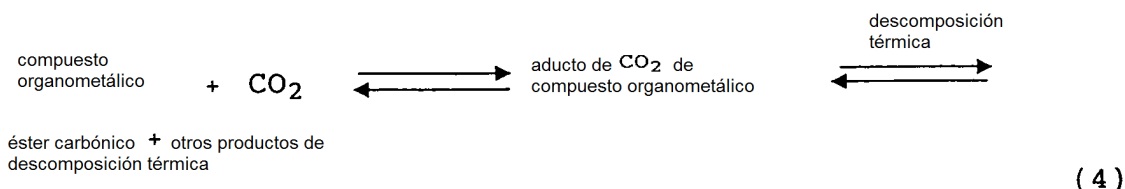
porque se utiliza una ruta de reacción en la que un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se utiliza en una gran cantidad como precursor de un éster carbónico pero no como catalizador, y el compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono para formar un aducto, seguida por una reacción de descomposición térmica del aducto, para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico (etapa (1)),

porque la etapa (1) viene seguida por una operación en la que el éster carbónico se separa de la mezcla de reacción para obtener un líquido residual (etapa (2)), y

porque la etapa (2) viene seguida por una reacción del líquido residual con un alcohol, para obtener de este modo una mezcla de reacción que comprende un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono y agua, seguida por la eliminación del agua de la mezcla de reacción mediante destilación o similar, para obtener de este modo el compuesto organometálico, con lo que se recupera el compuesto organometálico obtenido (etapa (3)),

seguido por el reciclaje del compuesto organometálico a la etapa (1) para producir un éster carbónico.

Las reacciones en la etapa (1) y la etapa (3) del método del documento WO03/055840 se representan mediante las fórmulas mencionadas a continuación (4) y (5), respectivamente.



Por lo tanto, el método del documento WO03/055840 es un método en el que un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se utiliza principalmente como precursor de un éster carbónico, y el compuesto organometálico se somete a una reacción de adición con dióxido de carbono para formar un aducto, seguida por una reacción de descomposición térmica del aducto, para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico, con lo que el éster carbónico se separa de la mezcla de reacción para obtener un líquido residual (que contiene un producto de descomposición térmica del aducto formado mediante la reacción de adición del compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono con dióxido de carbono), seguida por una operación en la que el líquido residual se hace reaccionar con un alcohol para regenerar de este modo un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono. El compuesto organometálico regenerado se recupera y se recicla a la etapa de producción de un éster carbónico, y el ciclo de estas etapas se repite para obtener un éster carbónico en una cantidad deseada.

En la etapa (1) del método del documento WO03/055840, como mínimo una parte del compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se convierte en un producto de descomposición térmica del mismo y, por lo tanto, la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) del método del documento WO03/055840 puede o no contener una parte residual del compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en la etapa (1). Además, una vez completada la etapa (2) del método del documento WO03/055840, como mínimo una parte del compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se convierte en un producto de descomposición térmica o producto de hidrólisis del mismo y, por lo tanto, el líquido residual obtenido en la etapa (2) del método del documento WO03/055840 puede o no contener una parte residual del compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono utilizado en la etapa (1). De cualquier modo, un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono se regenera (resintetiza) antes de que se complete la etapa (3) del método del documento WO03/055840.

En los métodos convencionales que utilizan la reacción en equilibrio de la fórmula (3) anterior, toda la reacción se mantiene en equilibrio. En contraste, en el método de la invención anterior, la reacción en equilibrio de la fórmula (3) anterior puede dividirse eficazmente en reacciones consecutivas que pueden controlarse fácilmente, haciendo posible de este modo producir de forma eficiente un éster carbónico mientras se separa el éster carbónico y agua del sistema de reacción. Específicamente, en la etapa (1) del método del documento WO03/055840, puede realizarse una reacción en ausencia de agua. En la etapa (2) del método del documento WO03/055840, una reacción inversa de un éster carbónico y otros productos de descomposición térmica puede prevenirse separando un éster carbónico de la mezcla de reacción. En la etapa (3) del método del documento WO03/055840, después de la regeneración de un compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono, el compuesto organometálico puede recuperarse eliminando el agua. Además, en cada etapa del método del documento WO03/055840, las condiciones de funcionamiento pueden optimizarse fácilmente empleando apropiadamente técnicas convencionales de síntesis química, tales como refrigeración, calentamiento, agitación, presurización, descompresión y separación.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el método de la presente invención se ha completado como resultado de los exhaustivos e intensivos estudios para mejorar el método mencionado anteriormente, propuesto por los inventores de la presente invención en el documento WO03/055840. El método del documento WO03/055840 plantea el problema de que un compuesto organometálico no reactivo no regenerable (es decir, un compuesto degradado) formado en la reacción se acumula gradualmente en el sistema de reacción. Sin embargo, este problema puede resolverse fácilmente mediante el método de la presente invención. Generalmente, un compuesto organometálico es susceptible al deterioro térmico. Por lo tanto, cuando un compuesto organometálico que ha sido utilizado se recicla, el sistema de reacción contiene una mezcla de un compuesto organometálico activo y un compuesto organometálico que tiene una actividad extremadamente baja (es decir, un compuesto organometálico no reactivo no regenerable, que es un compuesto degradado), en el que la relación del compuesto organometálico no reactivo no regenerable con respecto al compuesto organometálico activo se vuelve gradualmente grande. Por lo tanto, para una producción estable de un éster carbónico, es necesario alimentar continuamente un compuesto organometálico activo fresco o una materia prima del mismo durante la reacción. En el sector de la producción de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol, es difícil separar un compuesto degradado (derivado del compuesto organometálico) formado durante la reacción. Aunque algunos documentos de la técnica anterior que se refieren a dicho método describen el reciclado del compuesto organometálico, no ha habido ninguna técnica convencional para eliminar el compuesto degradado (derivado del compuesto organometálico) del sistema de reacción. Por otro lado, en el sector de la producción de un éster carbónico en presencia de un catalizador convencional, se ha puesto en práctica un método en el que una parte del catalizador que se ha utilizado para la reacción para producir un éster carbónico se extrae del sistema de reacción y se alimenta un catalizador fresco en una cantidad que corresponde a la cantidad del catalizador que ha perdido su actividad catalítica. Sin embargo, este método plantea el problema de que, para extraer el catalizador desactivado, es necesario extraer una parte del catalizador activo en una cantidad que es varias veces o docenas de veces la cantidad de catalizador desactivado. Por lo tanto, cuando se realiza una reacción utilizando este método en presencia de un catalizador caro, el coste de producción se vuelve muy alto. Por lo tanto, es virtualmente imposible poner en práctica este método a escala comercial. Por consiguiente, en este método convencional, cuando se recicla un catalizador, es importante eliminar selectivamente el compuesto degradado del sistema de reacción. Como resultado de sus exhaustivos e intensivos

estudios, los inventores de la presente invención han descubierto que el compuesto degradado tiene propiedades físicas (tales como el punto de ebullición y el estado físico, por ejemplo, la forma sólida o la forma líquida) y propiedades químicas (tales como la hidrolizabilidad) que son diferentes de las de los compuestos organometálicos útiles (es decir, un compuesto organometálico reactivo y un compuesto organometálico metamórfico regenerable).

En base a este descubrimiento, los inventores de la presente invención han completado la presente invención, que se refiere a un método en el que un compuesto organometálico puede utilizarse repetidamente mientras se retira selectivamente, como mínimo, una parte de un compuesto degradado derivado del compuesto organometálico reactivo.

El método de la presente invención es un método para producir un éster carbónico, que comprende la etapa de:

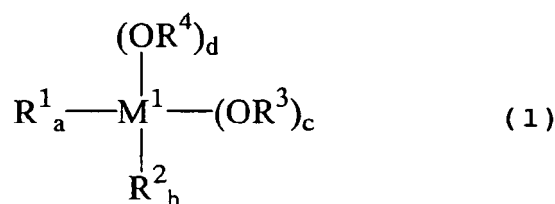
(1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, comprendiendo la primera mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono, para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica del aducto para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo,

(2) someter la mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo la mezcla de reacción en una primera parte, que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable, y

(3) hacer reaccionar la segunda parte de la mezcla de reacción con un primer alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, comprendiendo la segunda mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono. A continuación, se proporciona una explicación con respecto a los compuestos utilizados en el método de la presente invención.

En la etapa (1) del método de la presente invención, se utiliza un compuesto organometálico reactivo que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono. El compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) del método de la presente invención tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono. Como ejemplo de dicho compuesto organometálico, puede mencionarse un compuesto organometálico reactivo que tiene, como mínimo, dos grupos alcoxi. El compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende:

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1):



en la que:

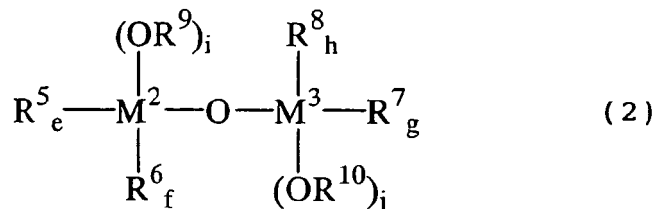
$\text{M}^1$  representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

cada uno de  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenoilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ ; y

cada uno de a y b es un número entero de 0 a 2,  $a + b = 0$  a 2, cada uno de c y d es un número entero de 0 a 4, y  $a + b + c + d = 4$ ; y

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2):



en la que:

cada uno de  $M^2$  y  $M^3$  representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

cada uno de  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$ , un grupo alqueno  $C_2$ - $C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$  que comprende arilo  $C_6$ - $C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $C_1$ - $C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5$ - $C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6$ - $C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

cada uno de  $R^9$  y  $R^{10}$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$ , un grupo alqueno  $C_2$ - $C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$  que comprende arilo  $C_6$ - $C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $C_1$ - $C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5$ - $C_{14}$ ; y

cada uno de e, f, g y h es un número entero de 0 a 2,  $e + f = 0$  a 2,  $g + h = 0$  a 2, cada uno de i y j es un número entero de 1 a 3,  $e + f + i = 3$ , y  $g + h + j = 3$ .

La tabla periódica mencionada en el presente documento es la prescrita en el sistema de nomenclatura de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1989).

En el método de la presente invención, el compuesto organometálico mencionado anteriormente se utiliza, como mínimo, en una forma seleccionada entre el grupo que comprende una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.

Cada uno de  $M^1$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) anterior y  $M^2$  y  $M^3$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) anterior representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio. Es preferente que cada uno de  $M^1$ ,  $M^2$  y  $M^3$  sea un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende un átomo de titanio, un átomo de estaño y un átomo de zirconio. Desde el punto de vista de la solubilidad en alcohol y la reactividad con el mismo, es más preferente que cada uno de  $M^1$ ,  $M^2$  y  $M^3$  sea un átomo de estaño.

Los ejemplos de  $R^1$  y  $R^2$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) anterior y  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) anterior incluyen grupos alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  (que son grupos hidrocarburo alifáticos) y grupos cicloalquilo  $C_5$ - $C_{12}$  (que son grupos hidrocarburo alicíclicos), tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo n-butilo (y sus isómeros), un grupo butilo (y sus isómeros), un grupo pentilo (y sus isómeros), un grupo hexilo (y sus isómeros), un grupo heptilo (y sus isómeros), un grupo octilo (y sus isómeros), un grupo nonilo (y sus isómeros), un grupo decilo (y sus isómeros), un grupo undecilo (y sus isómeros), un grupo dodecilo (y sus isómeros), un grupo 2-butenilo, un grupo ciclobutenilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentadienilo y un grupo ciclohexenilo; grupos aralquilo  $C_7$ - $C_{20}$ , tales como un grupo bencilo y un grupo feniletilo; y grupos arilo  $C_6$ - $C_{20}$ , tales como un grupo fenilo, un grupo toliilo y un grupo naftilo. Cada uno de estos grupos hidrocarburo puede tener un enlace éter. Además, cada uno de estos grupos hidrocarburo puede ser un grupo hidrocarburo halogenado (es decir, un grupo hidrocarburo que tiene, como mínimo, uno de sus átomos de hidrógeno sustituido por un átomo de halógeno), tal como un grupo nonafluorobutilo o un grupo heptafluorobutilo (y sus isómeros). Sin embargo,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  no están limitados a estos ejemplos. De los grupos mencionados anteriormente, son preferentes los grupos alquilo inferiores, y son más preferentes los grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$  de cadena lineal o ramificados. También pueden utilizarse grupos hidrocarburo que tienen más átomos de carbono que los mencionados anteriormente como  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ ; sin embargo, cuando se utilizan dichos grupos que tienen un mayor número de átomos de carbono, existe el riesgo de que la fluidez del compuesto organometálico y/o la productividad de un éster carbónico se vuelva baja. Los

ejemplos de  $R^3$  y  $R^4$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) anterior y  $R^9$  y  $R^{10}$  en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) anterior incluyen grupos alquilo  $C_1-C_{12}$  (que son grupos hidrocarburo alifáticos) y grupos cicloalquilo  $C_5-C_{12}$  (que son grupos hidrocarburo alicíclicos), tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo (y sus isómeros), un grupo butilo (y sus isómeros), un grupo 2-butenilo, un grupo pentilo (y sus isómeros), un grupo hexilo (y sus isómeros), un grupo octilo (y sus isómeros), un grupo nonilo (y sus isómeros), un grupo decilo (y sus isómeros), un grupo undecilo (y sus isómeros), un grupo dodecilo (y sus isómeros), un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo metoxietilo, un grupo etoximetilo y un grupo etoxietilo; y grupos aralquilo  $C_7-C_{20}$ , tales como un grupo bencilo y un grupo feniletilo. Sin embargo,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  no están limitados a estos ejemplos. De los grupos mencionados anteriormente, son preferentes los compuestos organometálicos en los que cada uno de los alcoholes correspondientes (es decir,  $R^3OH$ ,  $R^4OH$ ,  $R^9OH$  y  $R^{10}OH$ ) tiene un punto de ebullición superior al del agua (en los que el punto de ebullición se mide a presión atmosférica). Además, desde el punto de vista del reciclado del compuesto organometálico regenerado en la etapa (3), es lo más preferente que, en el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) y/o la fórmula (2) anteriores, la fracción alquilo o alquenilo de cada uno de los grupos alcoxi sea n-butilo, isobutilo, un alquilo  $C_5-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado o un alquenilo  $C_4-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado.

Los ejemplos de compuestos organometálicos reactivos representados mediante la fórmula (1) anterior incluyen compuestos de alcoxiestaño, compuestos de alcoxítitanio y compuestos de alquilalcoxiestaño. Los ejemplos específicos de dichos compuestos organometálicos incluyen tetrametoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetrapropiloxiestaño (y sus isómeros), tetrabutiloxiestaño (y sus isómeros), tetrapentiloxiestaño (y sus isómeros), tetrahexiloxiestaño (y sus isómeros), tetraheptiloxiestaño (y sus isómeros), tetraoctiloxiestaño (y sus isómeros), tetranoniloxiestaño (y sus isómeros), dimetoxidietoxiestaño, tetrametoxítitanio, tetraetoxítitanio, tetrapropiloxítitanio, tetraisopropiloxítitanio, tetrakis(2-etil-1-hexiloxi)titanio, tetrabenciloxiestaño, dimetoxidietoxiestaño, dietoxidipropiloxiestaño (y sus isómeros), dimetoxidihexiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildimetoxiestaño, dimetildietoxiestaño, dimetildipropiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildibutiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildipentiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildihexiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildiheptiloxiestaño (y sus isómeros), dimetildiociloxiestaño (y sus isómeros), dimetildinoniloxiestaño (y sus isómeros), dimetildideciloxiestaño (y sus isómeros), dimetóxido de dibutilestaño, dietóxido de dibutilestaño, dipropóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dibutóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dipentilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dihexilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), diheptilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dioctilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dinonilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), didecilóxido de dibutilestaño (y sus isómeros), dibencilóxido de dibutilestaño, difeniletóxido de dibutilestaño, dimetóxido de difenilestaño, dietóxido de difenilestaño, dipropóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dibutóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dipentilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dihexilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), diheptilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dioctilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dinonilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), didecilóxido de difenilestaño (y sus isómeros), dibencilóxido de difenilestaño, difeniletóxido de difenilestaño, dimetóxido de bis(trifluorobutil)estaño, dietóxido de bis(trifluorobutil)estaño, dipropóxido de bis(trifluorobutil)estaño (y sus isómeros), dibutóxido de bis(trifluorobutil)estaño (y sus isómeros).

Los ejemplos de compuestos organometálicos reactivos representados mediante la fórmula (2) incluyen alcoxidiestanoxanos y aralquioxidiestanoxanos. Los ejemplos específicos de dichos compuestos organometálicos incluyen

- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dimetoxidiestanoxano,
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietoxidiestanoxano,
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dipropiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dibutiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dipentiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dihexiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-diheptiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dioctiloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dinoniloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dideciloxidiestanoxano (y sus isómeros),
- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dibenciloxidiestanoxano,

- 1,1,3,3-tetrametil-1,3-difeniletoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dimetoxiestanoxano,  
 5 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dietoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dipropiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dibutiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 10 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dipentiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dihexiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 15 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-diheptiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dioctiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dinoniloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 20 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dideciloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dibenciloxiestanoxano,  
 25 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-difeniletoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dimetoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dietoxiestanoxano,  
 30 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dipropiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dibutiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 35 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dipentiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dihexiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-diheptiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 40 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dioctiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dinoniloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 45 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dideciloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dibenciloxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-difeniletoxiestanoxano,  
 50 1,1,3,3-tetrakis(trifluorobutil)-1,3-dimetoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrakis(trifluorobutil)-1,3-dietoxiestanoxano,  
 55 1,1,3,3-tetrakis(trifluorobutil)-1,3-dipropiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrakis(trifluorobutil)-1,3-dibutiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dimetoxiestanoxano,  
 60 1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dietoxiestanoxano,  
 1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dipropiloxiestanoxano (y sus isómeros),  
 65 1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dibutiloxiestanoxano (y sus isómeros),

1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dipentiloxidiestanoxano (y sus isómeros),

1,1,3,3-tetrakis(pentafluorobutil)-1,3-dihexiloxidiestanoxano (y sus isómeros),

5 1,1,3,3-tetrakis(heptafluorobutil)-1,3-dimetoxidiestanoxano,

1,1,3,3-tetrakis(heptafluorobutil)-1,3-dietoxidiestanoxano,

1,1,3,3-tetrakis(heptafluorobutil)-1,3-dipropiloxidiestanoxano (y sus isómeros),

10

1,1,3,3-tetrakis(heptafluorobutil)-1,3-dibutiloxidiestanoxano (y sus isómeros).

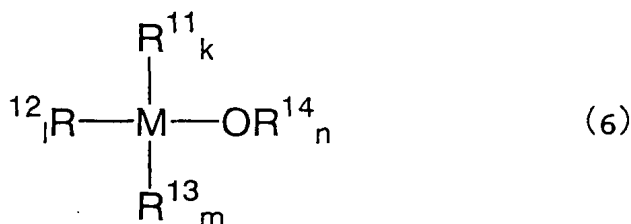
Los compuestos organometálicos reactivos mencionados anteriormente pueden utilizarse individualmente o en combinación. Además, pueden utilizarse compuestos organometálicos diferentes de los mencionados anteriormente, o compuestos metálicos inorgánicos, en combinación con los compuestos organometálicos reactivos mencionados anteriormente. Como compuesto organometálico reactivo, pueden utilizarse aquellos compuestos organometálicos reactivos que están disponibles en el mercado. Como alternativa, los compuestos organometálicos reactivos representados mediante la fórmula (1) anterior pueden obtenerse mediante un método convencional (por ejemplo, un método descrito en la patente holandesa nº 6612421), en el que se mezclan óxido de dibutilestaño, un alcohol que tiene 4 o más átomos de carbono y un disolvente que muestra azeotropía con el agua para efectuar una reacción, y el resultante se somete a destilación, obteniendo de este modo una fracción que contiene un compuesto organometálico reactivo representado mediante la fórmula (1) anterior. La patente holandesa nº 6612421 mencionada anteriormente describe que este método no puede emplearse para obtener un compuesto organometálico que tiene un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y que un compuesto organometálico que tiene un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> puede obtenerse a partir de cloruro de dibutilestaño y alcoholato sódico. Por otro lado, empleando un método descrito en la solicitud de patente japonesa nº 2001-396537 o la solicitud de patente japonesa nº 2001-396545, puede obtenerse un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) o (2) a partir de un óxido metálico y un alcohol. Mediante este método, puede obtenerse un compuesto organometálico que tiene un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, tal como un grupo metoxi. Por ejemplo, puede obtenerse un compuesto organometálico que tiene un grupo metoxi a partir de óxido de dibutilestaño, metanol y hexano. Es conocido que, en tal caso, el metanol y el hexano forman un azeotropo de ebullición mínima. Sin embargo, los inventores de la presente invención han descubierto inesperadamente que, mediante este método, la eliminación del agua puede realizarse, incluso aunque la mezcla de metanol/hexano tenga un punto de ebullición inferior al del agua. En base a este descubrimiento, los inventores de la presente invención han desarrollado un método para producir un compuesto organometálico a partir de un alcohol que tiene un punto de ebullición inferior al del agua. Un compuesto organometálico obtenido a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol que tiene un punto de ebullición inferior al del agua tiende a estar compuesto principalmente por un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2). Sin embargo, cuando se desea obtener una gran cantidad de un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1), esto puede conseguirse sometiendo el compuesto organometálico mencionado anteriormente, compuesto principalmente por un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2), a destilación, obteniendo de este modo una fracción que comprende un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1). Como alternativa, puede obtenerse un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) realizando una reacción de dicloruro de dialquilestaño y un alcoholato.

En la presente invención, en relación con el compuesto organometálico reactivo mencionado anteriormente, se utilizan la expresión "compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo" y la expresión "compuesto (organometálico) no reactivo no regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo". Con respecto a estas expresiones, a continuación se proporcionan explicaciones. El compuesto organometálico reactivo utilizado en la presente invención es un compuesto organometálico que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono. En la presente invención, la expresión "compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo" se utiliza para indicar compuestos que comprenden principalmente los productos de descomposición formados mediante la descomposición térmica del aducto mencionado anteriormente (aducto de CO<sub>2</sub>), formado mediante la reacción del compuesto organometálico reactivo con dióxido de carbono, en el que los productos de descomposición térmica se forman simultáneamente a la formación del éster carbónico. Es difícil especificar la estructura detallada del compuesto organometálico metamórfico regenerable. Sin embargo, como compuestos organometálicos metamórficos regenerables, también pueden mencionarse un producto de hidrólisis del compuesto organometálico reactivo y un producto de hidrólisis del aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico reactivo.

Por otro lado, la expresión "compuesto (organometálico) no reactivo no regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo" (o simplemente "compuesto degradado") se utiliza para indicar compuestos que son compuestos organometálicos no regenerables (formados mediante una degradación térmica del compuesto organometálico reactivo y/o el aducto de dióxido de carbono del mismo), que tienen una actividad extremadamente baja. Un compuesto degradado (es decir, un compuesto no reactivo no regenerable) se forma principalmente en la etapa (3). Sin embargo, un compuesto degradado se forma a veces en una etapa para producir el compuesto organometálico reactivo. El compuesto degradado utilizado en la presente invención es un compuesto que tiene, por



átomo metálico en una molécula del mismo, como mínimo, tres enlaces metal-carbono y se representa mediante la siguiente fórmula (6):



en la que:

M representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

cada uno de  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , y  $R^{13}$  representa independientemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alqueno  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ , o un grupo arilo  $C_6-C_{20}$  sin sustituir o sustituido;

$R^{14}$  representa un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , un grupo alqueno  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ ; y

cada uno de k, l, y m es un número entero de 0 a 4,  $k + l + m = 3$  ó 4, n es un número entero de 0 ó 1 y  $k + l + m + n = 4$

Los ejemplos específicos de compuestos degradados de fórmula (6) anterior incluyen alcóxido de tetraalquilestaño y trialquilestaño. Ejemplos adicionales de compuestos degradados (compuestos no reactivos) incluyen óxidos metálicos, tales como  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .

El compuesto degradado (tal como el compuesto mencionado anteriormente que tiene, por átomo metálico en una molécula del mismo, como mínimo, tres enlaces metal-carbono) tiene propiedades físicas y químicas diferentes de las del compuesto organometálico útil (es decir, el compuesto organometálico reactivo o el compuesto organometálico metamórfico regenerable). Específicamente, el compuesto degradado es diferente del compuesto organometálico útil principalmente en que el compuesto degradado tiene un punto de ebullición inferior al del compuesto organometálico útil y es menos susceptible a hidrólisis que el compuesto organometálico útil.

A continuación, se proporcionan explicaciones con respecto a los alcoholes utilizados en el método de la presente invención.

En el método de la presente invención, se utiliza un primer alcohol en la etapa (3). Además, un segundo alcohol puede utilizarse opcionalmente en la etapa (1). Además, un alcohol puede utilizarse opcionalmente en la etapa (2) (en lo sucesivo, este alcohol se denomina frecuentemente "tercer alcohol").

El primer, el segundo y el tercer alcoholes pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos de dichos alcoholes incluyen alcoholes alquílicos que tienen un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, alcoholes cicloalquílicos que tienen un grupo cicloalquilo  $C_5-C_{12}$ , alcoholes alquenoalílicos que tienen un grupo alqueno  $C_2-C_{12}$  de cadena lineal o ramificado, y alcoholes aralquílicos que tienen un grupo aralquilo  $C_7-C_{20}$  que comprende arilo  $C_6-C_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $C_1-C_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $C_5-C_{14}$ .

Los ejemplos específicos de estos alcoholes incluyen alcoholes alifáticos  $C_1-C_{12}$  y alcoholes alicíclicos  $C_5-C_{12}$ , tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol (y sus isómeros), 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, ciclobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol (y sus isómeros), 3-pentanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol (y sus isómeros), 3-metil-2-butanol (y sus isómeros), ciclopentanol, 2-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), 3-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), 1-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), ciclobutylmetanol (y sus isómeros), 1-hexanol, 2-hexanol (y sus isómeros), 3-hexanol (y sus isómeros), 4-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 3-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 2-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 2-etil-1-butanol, 3-metil-2-pentanol (y sus isómeros), 3-metil-3-pentanol (y sus isómeros), ciclohexanol, 1-metil-1-ciclopentanol (y sus isómeros), 2-metil-1-ciclopentanol (y sus isómeros), 2-ciclobutyletanol (y sus isómeros), 1-ciclobutyletanol (y sus isómeros), (1-metilciclobutyl)metanol (y sus isómeros), (2-metilciclobutyl)metanol (y sus isómeros), heptanol (y sus isómeros), ciclohexylmetanol (y sus isómeros), (metilciclohexil)metanol (y sus isómeros), ciclohexyletanol (y sus isómeros),

(etilciclobutil)metanol (y sus isómeros), (metilciclopropil)etanol (y sus isómeros), (etilciclopropil)metanol (y sus isómeros), octanol (y sus isómeros), nonanol (y sus isómeros), decanol (y sus isómeros), undecanol (y sus isómeros), dodecanol (y sus isómeros), alcohol propenílico, alcohol butenílico (y sus isómeros), alcohol pentenílico (y sus isómeros), ciclopentanol (y sus isómeros), alcohol ciclopentadienílico, hexenol (y sus isómeros) y ciclohexenol (y sus isómeros); y alcoholes aralquílicos, tales como alcohol bencílico y alcohol fenetílico.

Además, como primer, segundo y tercer alcoholes, pueden utilizarse alcoholes polihídricos. Los ejemplos de alcoholes polihídricos incluyen alcoholes alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> polihídricos y alcoholes alicíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> polihídricos, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, ciclohexanodiol y ciclopentanodiol; y alcoholes aralquílicos, tales como bencenodimetanol.

Entre los alcoholes mencionados anteriormente, son preferentes los alcoholes monohídricos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol (y sus isómeros), 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, ciclobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol (y sus isómeros), 3-pentanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol (y sus isómeros), 3-metil-2-butanol (y sus isómeros), ciclopentanol, 2-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), 3-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), 1-metil-1-ciclobutanol (y sus isómeros), ciclobutilmetanol (y sus isómeros), 1-hexanol, 2-hexanol (y sus isómeros), 3-hexanol (y sus isómeros), 4-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 3-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 2-metil-1-pentanol (y sus isómeros), 2-etil-1-butanol, 3-metil-2-pentanol (y sus isómeros), 3-metil-3-pentanol (y sus isómeros), ciclohexanol, 1-metil-1-ciclopentanol (y sus isómeros), 2-metil-1-ciclopentanol (y sus isómeros), 2-ciclobutiletanol (y sus isómeros), 1-ciclobutiletanol (y sus isómeros), (1-metilciclobutil)metanol (y sus isómeros), (2-metilciclobutil)metanol (y sus isómeros), heptanol (y sus isómeros), ciclohexilmetanol (y sus isómeros), (metilciclohexil)metanol (y sus isómeros), ciclohexiletanol (y sus isómeros), (etilciclobutil)metanol (y sus isómeros), (metilciclopropil)etanol (y sus isómeros), (etilciclopropil)metanol (y sus isómeros), octanol (y sus isómeros) y hexenol; y alcoholes aralquílicos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, tales como alcohol bencílico.

Entre los alcoholes mencionados anteriormente, son más preferentes los alcoholes alquílicos, los alcoholes cicloalquílicos, los alcoholes alquenílicos y los alcoholes aralquílicos, que tienen un punto de ebullición superior al del agua (en los que el punto de ebullición se mide a presión atmosférica). Los ejemplos de dichos alcoholes incluyen 1-butanol, 2-metil-1-propanol, un alcohol alquílico que tiene un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un alcohol alquenílico que tiene un grupo alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un alcohol cicloalquílico que tiene un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> y un alcohol aralquílico que tiene un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>. Entre estos alcoholes, los más preferentes son los alcoholes alquílicos que tienen un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> de cadena lineal o ramificado.

A continuación, se proporcionan explicaciones del método para el análisis del compuesto organometálico reactivo y el compuesto degradado derivado de éste.

Los compuestos organometálicos reactivos que se representan, respectivamente, mediante las fórmulas (1) y (2), y el compuesto degradado (el compuesto no reactivo, no regenerable) pueden analizarse mediante, por ejemplo, espectroscopia de resonancia magnética nuclear de Sn-119 (<sup>119</sup>Sn-RMN) (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 5.545.600). Sin embargo, en un espectro de <sup>119</sup>Sn-RMN, el valor del desplazamiento químico atribuido a la estructura del compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) varía enormemente dependiendo, por ejemplo, del contenido de compuesto organometálico de la muestra utilizada para un análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN y de la presencia o ausencia de un alcohol en la muestra utilizada para el análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. Por lo tanto, es preferente que el análisis del compuesto organometálico se realice mediante un método en el que se utilizan espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (<sup>13</sup>C-RMN) en combinación con la espectroscopia de <sup>119</sup>Sn-RMN. La tabla 1 a continuación muestra datos de <sup>119</sup>Sn-RMN de ejemplos de valores de desplazamiento químico atribuido a la estructura del compuesto organometálico reactivo representado mediante la fórmula (1), que se produce a partir de 2-etil-1-hexanol y óxido de dibutilestaño. La tabla 2 a continuación muestra datos de <sup>119</sup>Sn-RMN de ejemplos de valores de desplazamiento químico atribuido a la estructura de un compuesto degradado (es decir, un compuesto organometálico no reactivo no regenerable) representado mediante la fórmula (6). En el diagrama de <sup>119</sup>Sn-RMN del compuesto degradado, el valor de desplazamiento químico atribuido a la estructura del compuesto degradado no depende mucho del contenido de compuesto degradado de la muestra utilizada para el análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN, sino principalmente de los tipos de grupos alquilo y grupos alcoxi contenidos en el compuesto degradado. El elemento característico del diagrama de <sup>119</sup>Sn-RMN del compuesto degradado consiste en que las señales atribuidas a la estructura del compuesto degradado aparecen en el intervalo de δ 90 a 110 ppm.

Tabla 1

Contenido de un compuesto organometálico de fórmula (1) que tiene un grupo 2-etilhexiloxi en soluciones de muestra, y valores de desplazamiento químico de $^{119}\text{Sn}$ -RMN obtenidos con respecto a las soluciones de muestra	
Datos de $^{119}\text{Sn}$ -RMN	
Contenido de compuesto organometálico (% en peso)	Valor de desplazamiento químico ( $\delta$ ppm)
48,0	-64,2
20,5	-19,1
11,2	-6,6
3,4	2,7
Nota: Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) son relativos al de tetrametilestano ( $\text{SnMe}_4$ ). El contenido de compuesto organometálico es el porcentaje en peso (% en peso) del compuesto organometálico en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).	

Tabla 2

Valores de desplazamiento químico de $^{119}\text{Sn}$ -RMN obtenidos con respecto a las soluciones de muestra que contienen un compuesto degradado representado mediante la fórmula (6), que es un compuesto metálico de tributilo	
Datos de $^{119}\text{Sn}$ -RMN	
Grupo alcoxi (OR)	Valor de desplazamiento químico ( $\delta$ ppm)
Grupo metoxi	109
Grupo etoxi	102
Grupo n-hexiloxi	100
Nota: Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) son relativos al del tetrametilestano ( $\text{SnMe}_4$ ).	

- 5 Con respecto a cada etapa del método de la presente invención, a continuación se proporcionan explicaciones detalladas.

En la etapa (1) del método de la presente invención, se realiza una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, en la que la primera mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono, para formar un aducto del dióxido de carbono con el compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica del aducto para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, el compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo. La etapa (1) del método de la presente invención implica una ruta de reacción en la que se forma un aducto de dióxido de carbono de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono, y el aducto formado se descompone térmicamente para obtener un éster carbónico. Es decir, en la ruta de reacción de la etapa (1), se une por adición dióxido de carbono a un compuesto organometálico reactivo para formar un aducto, y el aducto se descompone térmicamente. Diferiendo de los métodos convencionales, la etapa (1) del método de la presente invención se caracteriza porque un compuesto organometálico que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono se hace reaccionar con una pequeña cantidad estequiométrica de dióxido de carbono. En los métodos convencionales, se hace reaccionar dióxido de carbono a alta presión con un alcohol en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador metálico. Como ejemplo de dicho método convencional, puede mencionarse un método en el que se hace reaccionar dióxido de carbono con metanol en presencia de dimetóxido de dibutilestano (véase Polyhedron, Vol. 19, páginas 573-576 (2000)). En el método convencional descrito en esta referencia bibliográfica, se hace reaccionar dióxido de carbono a una presión de aproximadamente 30 MPa con metanol a 180°C en presencia de varios milimoles de dimetóxido de dibutilestano. La cantidad exacta de dióxido de carbono utilizada en la reacción no se describe en la referencia bibliográfica mencionada anteriormente. Sin embargo, se considera que, incluso si se resta la presión parcial de metanol, la cantidad de dióxido de carbono utilizada en la reacción debe ser tan grande como, como mínimo, 100 veces la cantidad estequiométrica relativa a la cantidad del

compuesto organometálico que tiene un enlace metal-oxígeno-carbono. Al alcanzar las condiciones de alta presión mencionadas anteriormente, el equilibrio se desplaza a la fuerza hacia un éster carbónico, de modo que un éster carbónico puede producirse con un rendimiento mayor del esperado a partir de la cantidad de catalizador. Sin embargo, mediante la reacción de dióxido de carbono con metanol, también se produce agua libre, planteando de este modo un grave problema en que el catalizador es hidrolizado por el agua libre. Para resolver este problema, es necesario desarrollar un método para deshidratar el sistema de reacción. En la referencia bibliográfica mencionada anteriormente, se describe que, en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, se produce óxido de dibutilestaño como un producto de hidrólisis de dimetóxido de dibutilestaño y el mismo permanece en el sistema de reacción. El óxido de dibutilestaño no puede disolverse en un disolvente a temperatura ambiente; sin embargo, en el método de la presente invención, incluso cuando la mezcla de reacción, una vez completada la etapa (1), se enfría a temperatura ambiente, la mezcla de reacción generalmente permanece en forma de líquido. A este respecto, la reacción utilizada en el método de la presente invención difiere de la reacción utilizada en el método convencional mencionado anteriormente, en la que se utiliza una gran cantidad de dióxido de carbono.

En el caso del método convencional, el sistema de reacción tiene una concentración de dióxido de carbono elevada y, por lo tanto, la reacción se realiza necesariamente en condiciones de alta presión. Por lo tanto, cuando la mezcla de reacción que contiene el éster carbónico producido se extrae del reactor, es necesario purgar una gran cantidad de dióxido de carbono del reactor antes de extraer la mezcla de reacción. Dicha necesidad plantea problemas no solamente porque se desperdicia una gran cantidad de dióxido de carbono, sino también porque, si se pretende reutilizar el dióxido de carbono purgado, la represurización del dióxido de carbono se vuelve necesaria y, por lo tanto, se consume una gran cantidad de energía para la represurización del dióxido de carbono. Además, en el método convencional, también es probable que se produzca el siguiente problema. Es conocido que, cuando el sistema de reacción tiene una concentración de dióxido de carbono elevada, la densidad de la capa gaseosa de dióxido de carbono se incrementa, de modo que el dióxido de carbono disuelve no solamente un disolvente y un catalizador, sino también el éster carbónico producido, formando de este modo una mezcla de reacción que comprende una mezcla homogénea de dióxido de carbono, el disolvente, el catalizador y el éster carbónico producido. Cuando la mezcla de reacción (mezcla homogénea) se enfría para obtener una mezcla de reacción líquida, la mezcla de reacción líquida contiene dióxido de carbono en forma de ácido carbónico líquido. Por lo tanto, es extremadamente difícil separar el éster carbónico producido de la mezcla de reacción.

En la etapa (1) del método de la presente invención, el dióxido de carbono se utiliza en una cantidad que es de 1 a 50 veces, más ventajosamente de 1 a 20 veces, la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono. Cuando la cantidad de dióxido de carbono es grande, la reacción se vuelve una reacción a alta presión, de modo que no solamente se vuelve necesario utilizar un reactor que tenga resistencia a alta presión, sino que también se desperdicia una gran cantidad de dióxido de carbono durante la purga de dióxido de carbono sin reaccionar una vez completada la etapa (1). Por lo tanto, es más preferente que el dióxido de carbono se utilice en una cantidad que es de 1 a 10 veces la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. En otras palabras, en la etapa (1), el compuesto organometálico reactivo se utiliza en una cantidad que es de 1/50 a 1 vez, más ventajosamente de 1/20 a 1 vez, la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de dióxido de carbono. En la presente invención, un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono puede obtenerse fácilmente poniendo en contacto el compuesto organometálico reactivo con dióxido de carbono. Cuando la temperatura de reacción es la temperatura ambiente (20°C), el aducto de dióxido de carbono se produce exotérmicamente poniendo en contacto el compuesto organometálico reactivo con un flujo de dióxido de carbono a presión atmosférica. En este caso, el aducto de dióxido de carbono puede obtenerse en un rendimiento de casi el 100%. De acuerdo con la elevación de la temperatura de reacción, la cantidad del aducto de dióxido de carbono producido se reduce; sin embargo, incluso cuando la temperatura de reacción es elevada, la reducción de la cantidad de aducto de dióxido de carbono puede suprimirse poniendo en contacto el compuesto organometálico reactivo con dióxido de carbono a presión alta. En la etapa (1), cuando el compuesto organometálico reactivo se pone en contacto con dióxido de carbono a presión alta, es difícil determinar la cantidad de aducto de dióxido de carbono producida; sin embargo, es preferente que la reacción del compuesto organometálico reactivo con dióxido de carbono se realice a una presión deseada, dependiendo de la velocidad a la que se produce el éster carbónico y de la cantidad de éster carbónico producida. La presión de reacción es generalmente de presión atmosférica a 200 MPa. Es preferente que la cantidad de éster carbónico obtenido en la etapa (1) sea del 100% o menos, más ventajosamente el 50% o menos, en base a la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. La razón es la siguiente. El compuesto organometálico reactivo utilizado en el método de la presente invención es más susceptible a hidrólisis que el éster carbónico producido. Por lo tanto, cuando el éster carbónico se obtiene en una cantidad que es del 100% o menos, preferentemente el 50% o menos, en base a la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de compuesto organometálico reactivo, el agua, que es probable que hidrolice el éster carbónico producido, ventajosamente no aparece en la mezcla de reacción. Por otro lado, en el caso de los métodos convencionales, la reacción se realiza de modo que la cantidad de éster carbónico producido es más del 100%, en base a la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de compuesto organometálico reactivo. Como resultado, en los métodos convencionales, la generación de agua libre, que es probable que hidrolice el éster carbónico producido, plantea un grave problema. Para impedir que el éster carbónico producido se hidrolice, es necesario añadir un agente deshidratante al sistema de reacción o realizar la reacción en presencia de un agente deshidratante, en el que el

agente deshidratante se selecciona entre el grupo que comprende un agente deshidratante que es más susceptible a hidrólisis que el compuesto organometálico reactivo, y un agente deshidratante sólido que tiene una capacidad de adsorción de agua elevada. Dicha utilización de un agente deshidratante es desventajosa no solamente porque es necesaria una etapa complicada, sino también porque el agente deshidratante es caro. Por lo tanto, los métodos convencionales no han sido empleados de forma práctica como método para producir un éster carbónico a escala comercial. En contraste, en la ruta de reacción de la etapa (1) del método de la presente invención, la reacción principal es una reacción de descomposición en la que un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono se descompone térmicamente para obtener un éster carbónico. La reacción de descomposición térmica se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 300°C. En la etapa (1) del método de la presente invención, puede llevarse a cabo una reacción de intercambio alcohólico o una reacción de intercambio estérico junto con la reacción de descomposición mencionada anteriormente. Específicamente, por ejemplo, cuando la etapa (1) se realiza en presencia de un segundo alcohol, se produce una reacción de intercambio alcohólico entre un enlace oxígeno-carbono del segundo alcohol y un enlace oxígeno-carbono del compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono, de modo que puede obtenerse un éster carbónico correspondiente al segundo alcohol. Como alternativa, después de la formación de un éster carbónico, puede añadirse un segundo alcohol al sistema de reacción para realizar una reacción de intercambio estérico, obteniendo de este modo otro éster carbónico correspondiente al segundo alcohol.

Con respecto la etapa (1), a continuación se proporcionan explicaciones más detalladas.

Los estudios de los inventores de la presente invención han demostrado que, en la etapa (1), se obtiene un éster carbónico mediante la reacción entre el compuesto organometálico reactivo y dióxido de carbono. Por lo tanto, la utilización de un segundo alcohol en la etapa (1) es opcional. Sin embargo, desde el punto de vista de la producción de un éster carbónico con alto rendimiento, es preferente utilizar un segundo alcohol en la etapa (1). La razón es la siguiente. La reacción de descomposición térmica de la etapa (1) tiene una reacción inversa. Cuando se añade un segundo alcohol al sistema de reacción, es posible que otra reacción en equilibrio se produzca adicionalmente entre el segundo alcohol y un producto de descomposición térmica diferente del éster carbónico, mejorando de este modo el rendimiento del éster carbónico. La adición de un segundo alcohol para mejorar el rendimiento del éster carbónico es especialmente eficaz cuando el compuesto organometálico reactivo está compuesto principalmente por un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2). Por otro lado, cuando el compuesto organometálico reactivo está compuesto principalmente por un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1), el equilibrio de la reacción de descomposición térmica de la etapa (1) está desplazado hacia el sistema de productos y, por lo tanto, el rendimiento del éster carbónico es considerablemente alto, de modo que, en algunos casos, el rendimiento del éster carbónico no puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de un segundo alcohol. Cuando el segundo alcohol contiene una gran cantidad de agua, el rendimiento del éster carbónico se reduce. Por lo tanto, es preferente que la cantidad de agua contenida en el segundo alcohol no sea mayor de 0,1 veces, más ventajosamente no mayor de 0,01 veces, la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. Cuando la reacción de la etapa (1) se realiza utilizando un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1), un aducto de dióxido de carbono del compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) se descompone térmicamente para producir un éster carbónico. Es bien conocido que se produce un éster carbónico a partir de un dímero del compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) (véase el documento ECO INDUSTRY, Vol. 6, nº 6, páginas 11-18 (2001)). En el método convencional descrito en esta referencia bibliográfica, se producen un éster carbónico así como óxido de dibutilestano a partir de un dímero del compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1), en el que la cantidad de éster carbónico producido es dos moléculas por molécula del dímero del compuesto organometálico. Los inventores de la presente invención han realizado exhaustivos e intensivos estudios sobre la formación de un éster carbónico a partir de un compuesto organometálico. Como resultado, se ha descubierto, sorprendentemente, que, cuando un aducto de dióxido de carbono de un dímero del compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) se descompone térmicamente, un éster carbónico se elimina rápidamente, siendo la cantidad de éster carbónico eliminado de una molécula por molécula del aducto de dióxido de carbono, de modo que pueden obtenerse un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) y/o un aducto de dióxido de carbono del mismo. En este caso, la adición de un alcohol no es necesaria. La etapa (2) puede realizarse inmediatamente después de que se obtengan un éster carbónico y, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) y un aducto de dióxido de carbono del mismo. Como alternativa, la etapa (2) puede realizarse después de que un éster carbónico se produzca adicionalmente a partir del compuesto organometálico obtenido representado mediante la fórmula (2) y/o el aducto de dióxido de carbono obtenido del mismo. Tal como se ha mencionado anteriormente, es preferente que el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) comprenda, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos organometálicos respectivamente representados mediante las fórmulas (1) y (2). Es más preferente que, como mínimo, una parte del compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) sea un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1). Es aún más preferente que el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) contenga el 5% molar o más de un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1), en el que la cantidad del compuesto organometálico se expresa en términos de la cantidad de un átomo metálico contenida en el compuesto organometálico.

Puede utilizarse un disolvente para el compuesto organometálico reactivo en la etapa (1). El compuesto organometálico reactivo utilizado en la presente invención se encuentra generalmente en forma de líquido. Sin embargo, en algunos casos, el compuesto organometálico reactivo se encuentra en forma de sólido. Además, existe un caso en el que el compuesto organometálico reactivo se vuelve sólido cuando el compuesto organometálico reactivo se vuelve un aducto de dióxido de carbono del mismo en la etapa (1). Incluso cuando el compuesto organometálico reactivo se encuentra en forma de sólido, puede producirse un éster carbónico en la etapa (1). Sin embargo, la fluidez del compuesto organometálico reactivo algunas veces es importante cuando el éster carbónico se produce de forma continua. Además, para mejorar la velocidad de la reacción entre el compuesto organometálico reactivo y el dióxido de carbono, algunas veces es preferente que el compuesto organometálico reactivo se encuentre en forma de líquido. En dichos casos, la etapa (1) puede realizarse utilizando un disolvente para el compuesto organometálico reactivo. Como disolvente, puede utilizarse un alcohol que tenga el mismo grupo orgánico que en el éster carbónico producido. Como alternativa, también puede utilizarse un disolvente inerte. Los ejemplos de disolventes inertes incluyen hidrocarburos y éteres. Los ejemplos específicos de disolventes inertes incluyen hidrocarburos saturados C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, tales como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano y decano; hidrocarburos aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> (que pueden tener un grupo alquilo saturado C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y/o un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>), tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; éteres alquílicos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, tales como éter dipropílico, éter dibutílico y éter dihexílico; éteres cicloalquílicos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, tales como tetrahidrofurano y dioxano; y éteres fenílicos C<sub>7</sub>-C<sub>28</sub> (que comprenden un grupo fenilo que tiene un grupo sustituyente C<sub>0</sub>-C<sub>8</sub>, y un grupo seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> y un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>), tal como anisol, éter etilfenílico, éter isopropilfenílico, éter bencilmetílico y 4-metilanisol.

La temperatura empleada para la reacción realizada en la etapa (1) está generalmente en el intervalo de temperatura ambiente (20°C) a 300°C. Cuando se pretende completar la reacción en un corto periodo, es preferente realizar la reacción de 80 a 200°C durante de 10 minutos a 500 horas. Cuando la reacción en la etapa (1) se realiza a una temperatura elevada (por ejemplo, a 200°C o más), el diagrama de <sup>119</sup>Sn-RMN obtenido con respecto a la mezcla de reacción después de la etapa (1) algunas veces muestra un pico atribuido a cierta sustancia alrededor de 100 ppm, en el que se utiliza tetrametilestaño como referencia en el análisis de <sup>119</sup>Sn-RMN. Sin embargo, cuando el método de la presente invención se realiza repetidamente, es preferente que la reacción de la etapa (1) se realice en condiciones en las que la formación de la sustancia mencionada anteriormente, que muestra un pico alrededor de 100 ppm, puede suprimirse, o la reacción de la etapa (1) se realiza utilizando un aditivo para suprimir la formación de la sustancia mencionada anteriormente, que muestra un pico alrededor de 100 ppm.

Con respecto a la cantidad de dióxido de carbono, cuando la reacción de la etapa (1) se realiza a temperatura ambiente (20°C), es suficiente utilizar dióxido de carbono en una cantidad que es la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1). Sin embargo, cuando la reacción de la etapa (1) se realiza a una temperatura mayor que la temperatura ambiente (20°C) en condiciones en las que la cantidad de dióxido de carbono es la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1), la velocidad de la unión por adición del dióxido de carbono al compuesto organometálico reactivo algunas veces se vuelve muy baja, de modo que la velocidad de la formación del éster carbónico se reduce marcadamente. La presión empleada para la reacción realizada en la etapa (1) es generalmente de presión atmosférica a 200 MPa, preferentemente de presión atmosférica a 100 MPa, en la que, si se desea, la reacción puede realizarse mientras se introduce dióxido de carbono adicional en el sistema de reacción o se retira una parte del dióxido de carbono del sistema de reacción. La introducción de dióxido de carbono adicional en el sistema de reacción puede realizarse de forma intermitente o de forma continua.

En el método de la presente invención, el sistema de reacción de la etapa (1) puede contener sustancias diferentes de las mencionadas anteriormente. Los ejemplos de otras sustancias que son útiles en la etapa (1) incluyen las que funcionan como agente deshidratante en el sistema de reacción. Utilizando un agente deshidratante en la etapa (1), el sistema de reacción puede mantenerse no acuoso. Como agente deshidratante, puede utilizarse cualquier agente deshidratante orgánico convencional. Los ejemplos de agentes deshidratantes incluyen acetales y ortoésteres, tales como acetato de ortotrimetilo. Además, también puede utilizarse dicitclohexilcarbodiimida y similares como agente deshidratante orgánico. Como alternativa, pueden utilizarse agentes deshidratantes sólidos, tales como tamices moleculares, como agente deshidratante. Cuando se utiliza un agente deshidratante sólido, es preferente que el agente deshidratante sólido se elimine del sistema de reacción antes de que se realice la etapa (3).

En la etapa (1) del método de la presente invención, se utiliza un alcohol (segundo alcohol) opcionalmente. Desde el punto de vista de mejorar la pureza del éster carbónico, como segundo alcohol, es preferente utilizar un alcohol que tiene un grupo orgánico que es el mismo que el grupo orgánico del grupo oxi (por ejemplo, un grupo alcoxi o un grupo aralquilo) del compuesto organometálico reactivo. Cuando se utiliza un alcohol de este tipo como segundo alcohol, es preferente que la cantidad del segundo alcohol sea de 1 a 100.000 veces la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. Por otro lado, cuando se utiliza un alcohol que tiene un grupo orgánico diferente del del grupo oxi del compuesto organometálico reactivo como segundo alcohol o cuando, como compuesto organometálico reactivo, solamente se utiliza un compuesto organometálico de fórmula (2), la cantidad del segundo alcohol es preferentemente de 2 a 1.000 veces, más preferentemente de 10 a 1.000 veces, la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. Cuando se utiliza un alcohol que tiene un grupo orgánico diferente del del grupo oxi del compuesto organometálico reactivo

como segundo alcohol, se produce un éster carbónico asimétrico en la etapa (1). Tal como se ha mencionado anteriormente, cuando se utiliza un segundo alcohol en la etapa (1), especialmente en el caso en el que el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) se utiliza solo, el rendimiento del éster carbónico mejora enormemente. La cantidad preferente mencionada anteriormente del segundo alcohol en el caso en el que el compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2) se utiliza solo, se determina desde este punto de vista.

En el caso en el que la etapa mencionada a continuación (4) viene seguida por la etapa (1), puede añadirse un segundo alcohol al sistema de reacción, de modo que la cantidad del segundo alcohol esté dentro del intervalo preferente mencionado anteriormente. Como alternativa, en dicho caso, en el que la etapa (4) viene seguida por la etapa (1), puede eliminarse un alcohol del sistema de reacción.

Tal como se ha mencionado anteriormente, en la etapa (1) del método de la presente invención, al llevar a cabo una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos que comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo y un compuesto no reactivo, no regenerable (que se deriva del compuesto organometálico reactivo) y dióxido de carbono, se obtiene una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la reacción, el compuesto no reactivo, no regenerable (es decir, el compuesto degradado) y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado del compuesto organometálico reactivo.

Cuando se confirma mediante el análisis de la mezcla de reacción que se ha obtenido un éster carbónico deseado, la etapa (1) se finaliza. Por ejemplo, cuando el éster carbónico se obtiene en una cantidad que es el 5% o más, en base a la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo, la etapa (1) puede finalizarse. La mezcla de reacción puede extraerse del reactor después de que la presión en el reactor se haya reducido a presión atmosférica, o sin rebajar la presión en el reactor. Cuando la etapa (1), la etapa (2) y la etapa (3) se realizan en reactores independientes, la mezcla de reacción puede hacerse circular de forma continua mediante, por ejemplo, un método en el que la mezcla de reacción después de la etapa (3) es alimentada al reactor para la etapa (1); la mezcla de reacción contenida en el reactor para la etapa (1) es alimentada al reactor para la etapa (2); y la mezcla de reacción contenida en el reactor para la etapa (2) es alimentada al reactor para la etapa (3). La circulación de la mezcla de reacción es preferente desde el punto de vista de reducir la cantidad de dióxido de carbono purgada del reactor (para la etapa (1)), que tiene dióxido de carbono cargado en su interior. La mezcla de reacción obtenida una vez completada cada etapa puede enfriarse o calentarse. Cuando la mezcla de reacción se enfría, la mezcla de reacción puede enfriarse de forma forzada o se le puede permitir enfriarse espontáneamente. Tal como se describe a continuación, si se desea, la etapa (1) para sintetizar un éster carbónico y la etapa (2) para separar el éster carbónico sintetizado pueden realizarse simultáneamente.

La etapa (2) del método de la presente invención es una etapa en la que la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se separa en una primera parte, que contiene el éster carbónico y el compuesto degradado (es decir, el compuesto no reactivo, no regenerable), y una segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable. Mediante dicha separación para hacer que el compuesto degradado derivado del compuesto organometálico reactivo esté contenido en la primera parte, que contiene el éster carbónico (en el que la primera parte se extrae del sistema de reacción), se vuelve posible impedir que el compuesto degradado se acumule en el sistema de reacción. Por lo tanto, todos los problemas de los métodos convencionales se han resuelto mediante el método de la presente invención.

Tal como se ha descrito anteriormente, en la producción de un éster carbónico a partir de dióxido de carbono y un alcohol mediante un método convencional utilizando la reacción de la fórmula (3), se forma agua así como un éster carbónico, y el agua se pone en contacto con un adsorbente o un agente deshidratante para eliminar el agua del sistema de reacción, desplazando de este modo el equilibrio de la reacción hacia el sistema de productos. Teóricamente, la cantidad de éster carbónico producido también puede incrementarse eliminando de forma continua el éster carbónico producido del sistema de reacción, para desplazar el equilibrio de la reacción hacia el sistema de productos. Sin embargo, en el método convencional, cuando se elimina el éster carbónico producido del sistema de reacción, el agua producida por la reacción se acumula en el sistema de reacción. Tal como es bien conocido en la técnica, si se acumula agua en el sistema de reacción, el catalizador es hidrolizado por el agua y pierde su actividad catalítica. El catalizador hidrolizado tiene una muy baja solubilidad en el disolvente y, por lo tanto, plantea el problema de que, en una etapa de deshidratación posterior realizada utilizando una columna de adsorción, el catalizador hidrolizado causa la obstrucción de la columna de adsorción. Además, no ha habido un método para regenerar el catalizador que ha perdido su actividad catalítica debido a la hidrólisis del mismo. Por esta razón, en los métodos convencionales, ha sido imposible separar de forma eficiente el éster carbónico producido de la mezcla de reacción.

En la etapa (2) del método de la presente invención, la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción se realiza mediante destilación a presión superatmosférica y una destilación en película fina. La temperatura para la destilación varía dependiendo del tipo del éster carbónico a producir, pero es preferente que la temperatura sea de -20 a 200°C. La destilación puede realizarse en presencia de un disolvente o mediante destilación extractiva. Por otro lado, tal como se ha mencionado anteriormente, cuando la destilación se realiza con calentamiento, la separación del éster carbónico mediante destilación está acompañada algunas veces por la siguiente desventaja.

Quando la destilación se realiza con calentamiento, algunas veces se hace que se produzca una reacción inversa de un éster carbónico y otros productos de descomposición térmica en la reacción en equilibrio, reduciéndose de este modo el rendimiento del éster carbónico. Sin embargo, en tal caso, cuando la primera parte que contiene un éster carbónico con un punto de ebullición elevado se separa de la mezcla de reacción mediante destilación, el éster carbónico puede obtenerse con un alto rendimiento separando el éster carbónico de la mezcla de reacción a una velocidad mayor que la velocidad de la reacción inversa. Para este fin, es preferente realizar la destilación en condiciones en las que la temperatura de destilación y el grado de reducción de la presión se ajustan apropiadamente.

En la etapa (2), si se desea, puede utilizarse un tercer alcohol. Cuando se añade un tercer alcohol al sistema de reacción, se produce una reacción de intercambio estérico entre el éster carbónico obtenido en la etapa (1) y el tercer alcohol, obteniéndose de este modo un éster carbónico que tiene un número diferente de átomos de carbono que el éster carbónico obtenido en la etapa (1). La cantidad del tercer alcohol utilizada en la etapa (2) es de 1 a 1.000 veces la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo utilizada en la etapa (1). La temperatura empleada para la reacción de intercambio estérico está preferentemente en el intervalo de temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) a 200°C. Teniendo en consideración la velocidad deseada de la reacción de intercambio estérico y la aparición de una reacción de descomposición del éster carbónico a una temperatura elevada, la temperatura empleada para la reacción de intercambio estérico está más preferentemente en el intervalo de 50 a 150°C. En la reacción de intercambio estérico, puede utilizarse un catalizador convencional. La reacción de intercambio estérico y la separación del éster carbónico de la mezcla de reacción pueden realizarse de manera discontinua o simultáneamente. La separación de la primera parte, que contiene el éster carbónico, de la mezcla de reacción después de la reacción de intercambio estérico se realiza mediante destilación en película fina.

Mediante el método de la presente invención, pueden producirse no solamente un éster carbónico simétrico, sino también un éster carbónico asimétrico. En el caso de la producción de un éster carbónico asimétrico utilizando un método convencional, en primer lugar se produce un éster carbónico simétrico, y el éster carbónico simétrico producido se somete, a continuación, a una reacción de intercambio estérico para producir un éster carbónico asimétrico. Por otro lado, en el método de la presente invención, puede producirse directamente un éster carbónico asimétrico. Por lo tanto, el método de la presente invención es ventajoso desde el punto de vista de reducir el coste de energía y reducir el coste de construcción de la instalación. En el método de la presente invención, un éster carbónico asimétrico puede producirse de la siguiente manera. A continuación se proporcionan explicaciones, tomando como ejemplo el caso en el que el compuesto organometálico reactivo tiene, como mínimo, un tipo de grupo alcoxi. Cuando el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) tiene dos tipos diferentes de grupos alcoxi, un éster carbónico asimétrico puede producirse sin la utilización de alcoholes (como un segundo alcohol y un tercer alcohol) en las etapas (1) y (2). Por otro lado, cuando el compuesto organometálico utilizado en la etapa (1) tiene solamente un tipo de grupo alcoxi, puede producirse un éster carbónico asimétrico realizando la etapa (1) en presencia de un alcohol (segundo alcohol) que tiene un grupo orgánico diferente del grupo alcoxi del compuesto organometálico reactivo, o realizando la etapa (2) en presencia de un alcohol (tercer alcohol) que tiene un grupo orgánico diferente del grupo alcoxi del compuesto organometálico reactivo. Además, tanto en el caso en el que el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) tiene solamente un tipo de grupo alcoxi como en el caso en el que el compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) tiene dos tipos diferentes de grupos alcoxi, un éster carbónico asimétrico también puede producirse realizando la etapa (1) en presencia de dos alcoholes diferentes (segundos alcoholes), o realizando la etapa (2) en presencia de dos alcoholes diferentes (terceros alcoholes). Cuando se utilizan dos alcoholes diferentes, la relación estequiométrica de los dos alcoholes varía dependiendo de los tipos de los dos alcoholes; sin embargo, la relación estequiométrica está generalmente en el intervalo de 2:8 a 8:2, en el que cada una de las cantidades de los dos alcoholes se expresa en términos de la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo. Cuando se pretende producir un éster carbónico asimétrico en una cantidad mayor que la de un éster carbónico simétrico, es preferente que la relación estequiométrica de los dos alcoholes sea lo más cercana a 1:1 posible. Específicamente, la relación estequiométrica de los dos alcoholes está preferentemente en el intervalo de 3:7 a 7:3, más preferentemente en el intervalo de 4:6 a 6:4. Cuando la producción de un éster carbónico asimétrico se realiza utilizando dos alcoholes diferentes que se utilizan en cantidades en exceso (por ejemplo, cantidades cada una de las cuales es, como mínimo, 10 veces la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo), se vuelve posible obtener un éster carbónico asimétrico que tiene dos tipos diferentes de grupos alcoxi correspondientes a los dos alcoholes, independientemente del tipo de grupo alcoxi del compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1). La separación de la primera parte, que contiene el éster carbónico asimétrico, de la mezcla de reacción se realiza mediante destilación en película fina.

En muchos casos, no solamente se produce un éster carbónico asimétrico, sino también un éster carbónico simétrico. En dichos casos, puede realizarse la siguiente operación. Los ésteres carbónicos asimétrico y simétrico se separan de la primera parte. El éster carbónico asimétrico se separa del éster carbónico simétrico. El éster carbónico simétrico se añade a la segunda parte, que contiene el compuesto metamórfico regenerable, seguido por la realización la etapa (3), o se devuelve a la etapa (1) o (2).

Tal como se ha mencionado anteriormente, en la etapa (2) del método de la presente invención, una mezcla que



contiene un compuesto degradado derivado del compuesto organometálico reactivo y el éster carbónico se separa de la mezcla de reacción como primera parte. Con respecto a la eliminación del compuesto degradado, puede eliminarse todo el compuesto degradado o puede eliminarse una parte del compuesto degradado. La cantidad de compuesto degradado eliminada puede variar dependiendo del tamaño del reactor y/o el número de recambio (es decir, el número de ciclos de regeneración y reutilización) del compuesto organometálico reactivo. Es preferente que se elimine el 10% o más del compuesto degradado. Es más preferente que se elimine el 50% o más del compuesto degradado.

Con respecto al método de separación realizado en la etapa (2) del método de la presente invención, a continuación se proporcionan explicaciones más detalladas. La separación de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) en la primera parte y la segunda parte se realiza mediante destilación en capa fina.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se somete a destilación en película fina para separar de este modo la mezcla de reacción en la primera parte, que contiene el éster carbónico y el compuesto degradado, y la segunda parte, que contiene el compuesto organometálico metamórfico regenerable. El éster carbónico y el compuesto degradado tienen un punto de ebullición inferior al del compuesto organometálico metamórfico regenerable.

La temperatura empleada para la destilación en película fina no está particularmente limitada, siempre que el compuesto degradado tenga una presión de vapor a la temperatura; sin embargo, la temperatura es preferentemente de -20 a 300°C. Desde el punto de vista de minimizar la pérdida del éster carbónico contenido en la mezcla de reacción causada por la reacción inversa mencionada anteriormente, es más preferente que la temperatura empleada para la destilación sea de -20 a 200°C. Para ajustar la temperatura empleada para la destilación, la destilación puede realizarse a presión superatmosférica o a presión reducida.

La separación del éster carbónico de la primera parte (que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable) obtenida en la etapa (2) puede realizarse fácilmente mediante cualquiera de los métodos convencionales, tales como adsorción, destilación, filtración y separación por membrana.

La etapa (3) es una etapa de síntesis (regeneración) de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono. El compuesto de la segunda parte, obtenida en la etapa (2) se encuentra generalmente en forma de líquido transparente u opaco. Por ejemplo, la segunda parte no contiene óxido de dibutilestano en forma de sólido (debe observarse que el óxido de dibutilestano no tiene solubilidad en casi ningún disolvente orgánico a temperatura ambiente (20°C) y, por lo tanto, se encuentra en forma de sólido en dichas condiciones). La estructura del compuesto de la segunda parte aún no ha sido identificada. Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que, realizando la reacción de la etapa (3) del método de la presente invención, puede obtenerse un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono, tal como un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) o un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2).

La etapa (3) comprende hacer reaccionar la segunda parte (de la mezcla de reacción) obtenida en la etapa (2) con un primer alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar el agua de la segunda mezcla de compuestos organometálicos, en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos comprende una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva del compuesto organometálico reactivo. Si se desea, el método de la presente invención puede comprender además, después de la etapa (3), una etapa (4), en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se recupera y se recicla a la etapa (1).

Los ejemplos de los primeros alcoholes utilizados en la etapa (3) incluyen los que se han indicado como ejemplo anteriormente. Si se desea, antes de la utilización de cualquiera de los alcoholes mencionados anteriormente, puede llevarse a cabo la destilación del alcohol para purificar el alcohol o para ajustar la concentración del alcohol. Desde este punto de vista, es preferente utilizar un alcohol que tenga un punto de ebullición de 300°C o menor, medido a presión atmosférica. Desde el punto de vista de la facilidad de la eliminación de agua en la etapa (3), es más preferente utilizar, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que comprende 1-butanol, 2-metil-1-propanol, un alcohol alquílico que tiene cinco o más átomos de carbono y un alcohol aralquílico que tiene cinco o más átomos de carbono.

Con respecto a la estructura de un compuesto organometálico reactivo, obtenido utilizando un alcohol polihídrico como primer alcohol en la etapa (3), no existe ninguna limitación particular. Por ejemplo, el compuesto organometálico puede estar compuesto por, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende un producto reticulado de un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) y un producto reticulado de un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2).

La cantidad del primer alcohol utilizada en la etapa (3) es preferentemente de 1 a 10.000 veces, más preferentemente de 2 a 100 veces, la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad del compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1). Cuando una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más

veces, algunas veces es posible que un alcohol esté presente en la segunda parte, obtenida en la etapa (2). En dichos casos, una cantidad apropiada de un alcohol puede añadirse a la segunda parte, de modo que la cantidad de alcohol en la segunda parte esté dentro del intervalo mencionado anteriormente para la cantidad de primer alcohol. Como alternativa, el alcohol presente en la segunda parte puede eliminarse.

La eliminación de agua en la etapa (3) puede realizarse mediante cualquier método convencional. Por ejemplo, la eliminación de agua en la etapa (3) puede realizarse mediante cualquier método de entre destilación, un método que utiliza una columna de deshidratación rellena con un agente deshidratante sólido (tal como tamices moleculares), y un método que utiliza separación por membrana (tal como pervaporación). Entre ellos, son preferentes la destilación y un método que utiliza separación por membrana (tal como pervaporación). Es bien conocido que la pervaporación puede utilizarse para la eliminación de agua en un alcohol. En la presente invención, puede utilizarse preferentemente pervaporación. En el caso de un alcohol que tiene un punto de ebullición superior al del agua, la eliminación de agua en el alcohol también puede realizarse fácilmente mediante destilación con calentamiento. Por otro lado, en el caso de un alcohol que tiene un punto de ebullición inferior al del agua, la eliminación de agua en el alcohol también puede realizarse mediante una técnica de destilación en la que se utiliza un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con el agua. Tal como se ha mencionado anteriormente, la eliminación de agua en el alcohol puede realizarse mediante cualquiera de entre un método que utiliza un agente deshidratante sólido, destilación y separación por membrana. Sin embargo, cuando se desea obtener la segunda mezcla de compuestos organometálicos en una gran cantidad en un corto periodo, es preferente que la eliminación de agua en el alcohol se realice por destilación. La destilación puede realizarse mediante cualquier método convencional. Por ejemplo, la destilación puede realizarse mediante cualquier método de entre destilación a presión atmosférica, destilación a presión reducida, destilación a presión superatmosférica, destilación en película fina y destilación extractiva, cada una de las cuales es bien conocida en la técnica. La destilación puede realizarse a una temperatura de -20°C al punto de ebullición del primer alcohol utilizado en la etapa (3). Es preferente que la temperatura de destilación sea de 50°C al punto de ebullición del primer alcohol utilizado en la etapa (3). Antes o durante la destilación, puede añadirse cualquier sustancia deseada a la segunda parte de la segunda parte de la mezcla de reacción. La segunda parte de la mezcla de reacción puede contener, por ejemplo, un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con agua desde el punto de vista de la facilidad de la eliminación de agua en la etapa (3); o un disolvente que mejora la propiedad hidrófoba de la segunda parte de la mezcla de reacción, de modo que el equilibrio vapor-líquido del agua formada mediante la reacción en la etapa (3) se vuelva ventajoso. Además, la segunda parte de la mezcla de reacción puede contener un disolvente que ajusta la fluidez de la segunda parte de la mezcla de reacción.

La temperatura empleada para la reacción realizada en la etapa (3) varía dependiendo del tipo del primer alcohol utilizado; sin embargo, la temperatura es generalmente de temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) a 300°C. Cuando la eliminación de agua en la etapa (3) se realiza mediante destilación, la temperatura empleada para la destilación no está particularmente limitada, siempre que el agua tenga una presión de vapor a la temperatura. Cuando se pretende completar la reacción en la etapa (3) en un corto periodo a presión atmosférica, es preferente que la destilación se realice en condiciones en las que la temperatura del vapor formado mediante destilación es la temperatura azeotrópica del agua y el primer alcohol. Cuando el agua y el primer alcohol no forman una mezcla azeotrópica, es preferente que la destilación se realice en el punto de ebullición del agua. Cuando se pretende completar la reacción en la etapa (3) en un periodo más corto, la destilación puede realizarse, utilizando un autoclave, a una temperatura superior al punto de ebullición del primer alcohol o el agua mientras se elimina gradualmente el agua en la fase de vapor. Cuando la temperatura empleada para la reacción realizada en la etapa (3) es extremadamente alta, algunas veces es posible que se produzca una descomposición térmica del compuesto organometálico reactivo. En dichos casos, un líquido que contiene agua puede eliminarse mediante destilación a presión reducida o similar.

Incluso cuando el primer alcohol no forma una mezcla azeotrópica con el agua, el agua puede eliminarse mediante destilación azeotrópica en la que se utiliza un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con el agua. Este método es preferente, dado que el agua puede eliminarse a una temperatura baja. Los ejemplos de disolventes que forman una mezcla azeotrópica con agua incluyen hidrocarburos insaturados y saturados, tales como hexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno; éteres, tales como anisol y 1,4-dioxano; e hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo.

Desde el punto de vista de facilitar la separación de agua de la mezcla azeotrópica después de la destilación azeotrópica, es preferente utilizar, como disolvente, un hidrocarburo insaturado o saturado en el que el agua tiene baja solubilidad. Cuando se utiliza dicho disolvente, es necesario utilizar el disolvente en una cantidad tal que el agua pueda eliminarse satisfactoriamente mediante destilación azeotrópica. Es preferente utilizar una columna de destilación para la destilación azeotrópica, dado que el disolvente puede reciclarse al sistema de reacción después de separar el disolvente de la mezcla azeotrópica en la columna de destilación y, por lo tanto, la cantidad del disolvente puede reducirse a una cantidad relativamente pequeña.

Realizando la reacción de la etapa (3), puede obtenerse, por ejemplo, una mezcla de compuestos organometálicos que contiene, como mínimo, un compuesto organometálico reactivo seleccionado entre el grupo que comprende un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) y un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2).

Cuando la reacción de la etapa (3) alcanza una fase en la que casi no se genera agua, la etapa (3) puede finalizarse. Cuando una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, la cantidad del éster carbónico obtenido en la etapa (1) varía dependiendo de la cantidad de agua que se elimina en la etapa (3). Por lo tanto, es preferente que la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) sea lo más grande posible.

Generalmente, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es de 0,01 a 1 veces la cantidad de agua producida mediante la reacción de la etapa (3), en la que la cantidad de agua producida se calcula teóricamente en base a la suposición de que solamente se produce un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1) mediante la reacción de la etapa (3). En muchos casos, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es menos de 1 vez la cantidad teórica mencionada anteriormente de agua producida mediante la reacción de la etapa (3). Como resultado de los estudios realizados por los inventores de la presente invención, se ha descubierto que, cuando se produce un compuesto organometálico a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol y una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es menor que la cantidad de agua generada durante la reacción en la que el compuesto organometálico reactivo se produce a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol. Cuando, en la etapa (2), se añade agua al sistema de reacción para separar la primera parte, que contiene el éster carbónico y el compuesto degradado, algunas veces es posible que se obtenga un sólido blanco que contiene agua, y la cantidad de agua eliminada en la etapa (3) es más de 1 vez la cantidad teórica de agua mencionada anteriormente producida mediante la reacción de la etapa (3). Cuando una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, es difícil calcular una cantidad teórica de agua producida por la reacción realizada en la etapa (3), dado que la estructura del compuesto organometálico metamórfico regenerable contenida en la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) aún no ha sido identificada. En este caso, se mide el cambio (con el tiempo) de la cantidad de agua que se elimina. Cuando se confirma mediante la medición que casi no se elimina más agua, la etapa (3) puede finalizarse.

Una vez completada la etapa (3), si se desea, una cantidad en exceso del alcohol puede eliminarse. Desde el punto de vista de mejorar la pureza del éster carbónico obtenido en la etapa (1) en el caso en el que una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, es preferente eliminar una cantidad en exceso del alcohol. Cuando el mismo alcohol que el utilizado en la etapa (3) se utiliza en la etapa (1), en el caso en el que una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, la eliminación del alcohol después de la etapa (3) puede no realizarse. Además, una cantidad apropiada del alcohol puede añadirse al sistema de reacción después de la etapa (3).

La eliminación de una cantidad en exceso del alcohol puede realizarse de la siguiente manera. Cuando la segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se encuentra en forma de sólido, el alcohol puede eliminarse como un filtrado obtenido mediante filtración. Por otro lado, cuando la segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se encuentra en forma de líquido, la eliminación del alcohol puede realizarse mediante una destilación a presión reducida, o mediante un método en el que un gas inerte, tal como nitrógeno, se introduce en el reactor, de modo que el alcohol se elimina en una cantidad que corresponde a la presión de vapor del alcohol. En el caso de utilizar un gas inerte, cuando el gas inerte no está completamente seco, es probable que se produzca una desventaja en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos se hidroliza y se descompone en un óxido metálico y un alcohol, de modo que la cantidad de éster carbónico obtenida mediante la reacción de la etapa (1) en el caso en el que una secuencia de etapas (1) a (4) se repite una o más veces, se vuelve extremadamente reducida. Las etapas (1) a (3) pueden realizarse de forma intermitente o de una manera discontinua.

Tal como se ha descrito anteriormente, si se desea, las etapas (1) y (2) pueden realizarse simultáneamente. Además, si se desea, las etapas (2) y (3) pueden realizarse simultáneamente. Además, las etapas (1) a (3) también pueden realizarse simultáneamente. Además, cuando el método de la presente invención se repite una o más veces, si se desea, la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior pueden realizarse simultáneamente. Con respecto a los casos en los que estas etapas se realizan simultáneamente, a continuación se proporcionan explicaciones.

(Caso en el que las etapas (1) y (2) se realizan simultáneamente)

Con respecto a la reacción realizada en la etapa (1), existen dos casos: uno (primer caso) es el caso en el que una fase líquida y una fase de vapor están presentes durante la ejecución de la reacción en la etapa (1), y el otro (segundo caso) es el caso en el que el dióxido de carbono está en un estado supercrítico en condiciones de alta temperatura y alta presión, y la mezcla de reacción forma una mezcla homogénea. Las etapas (1) y (2) pueden realizarse simultáneamente en el primer caso. En el primer caso, la temperatura de reacción y la presión de reacción varían dependiendo del tipo de grupo alcoxi contenido en el compuesto organometálico reactivo y el tipo de alcohol, cuando se utiliza un alcohol. Sin embargo, la temperatura de reacción es generalmente 200°C o menor y la presión de reacción es 8 MPa o menos. El éster carbónico tiene una alta solubilidad en dióxido de carbono y, por lo tanto, una parte del éster carbónico se disuelve en la fase de vapor. Por lo tanto, realizando la reacción en la etapa (1) mientras se extrae una parte de la fase de vapor, la primera parte (que contiene el éster carbónico y el compuesto no reactivo, no regenerable) puede separarse de la mezcla de reacción.

(Caso en el que las etapas (2) y (3) se realizan simultáneamente)

Las etapas (2) y (3) pueden realizarse simultáneamente cuando el compuesto organometálico reactivo se obtiene a partir de un alcohol que tiene un punto de ebullición superior al del agua, y se utiliza un alcohol alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en la etapa (1) o (2). La separación del éster carbónico, el compuesto degradado y agua de la mezcla de reacción puede realizarse mediante un método en el que la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se coloca en un flujo de un gas inerte, tal como dióxido de carbono gaseoso, eliminando de este modo el éster carbónico, el compuesto degradado y agua de la mezcla de reacción, en una forma tal que son arrastrados por el gas inerte. La separación del éster carbónico, el compuesto degradado y agua de la mezcla de reacción también puede realizarse mediante un método convencional, tal como separación por membrana. Mediante dicho método, el éster carbónico, el compuesto degradado y agua pueden separarse de forma continua de la mezcla de reacción.

(Caso en el que las etapas (1) a (3) se realizan simultáneamente)

Con respecto a la reacción realizada en la etapa (1), existen dos casos: uno (primer caso) es el caso en el que una fase líquida y una fase de vapor están presentes durante la ejecución de la reacción en la etapa (1), y el otro (segundo caso) es el caso en el que el dióxido de carbono está en un estado supercrítico en condiciones de alta temperatura y alta presión, y la mezcla de reacción forma una mezcla homogénea. Las etapas (1) a (3) pueden realizarse simultáneamente en el caso en el que una fase líquida y una fase de vapor están presentes durante la ejecución de la reacción en la etapa (1), el compuesto organometálico reactivo se obtiene a partir de un alcohol que tiene un punto de ebullición superior al del agua, y se utiliza un alcohol alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (preferentemente metanol o etanol). En este caso, la temperatura de reacción y la presión de reacción varían dependiendo del tipo de grupo alcoxi contenido en el compuesto organometálico reactivo y el tipo de alcohol, cuando se utiliza un alcohol. Sin embargo, la temperatura de reacción es generalmente 150°C o menos y la presión de reacción es generalmente 5 MPa o menos. El agua, el éster carbónico y el compuesto degradado tienen una alta solubilidad en dióxido de carbono y, por lo tanto, una parte de cada uno de entre el agua, el éster carbónico y el compuesto degradado se disuelve en la fase de vapor. Por lo tanto, realizando la reacción de la etapa (1) mientras se extrae una parte de la fase de vapor, el éster carbónico y el compuesto degradado pueden separarse de la mezcla de reacción mientras se regenera el compuesto organometálico. Además, también es posible emplear un método en el que la reacción se realiza en un reactor de lecho fijo que contiene una mezcla de compuestos organometálicos, en el que la mezcla de compuestos organometálicos está soportada sobre un portador o se encuentra en forma de sólido. En este método, se introducen dióxido de carbono y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> en el reactor de lecho fijo para efectuar una reacción, obteniendo de este modo un éster carbónico, un compuesto degradado y agua en una forma tal que son arrastrados por el dióxido de carbono gaseoso. Como portador para soportar la mezcla de compuestos organometálicos, puede utilizarse un portador convencional.

(Caso en el que la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior se realizan simultáneamente cuando el método de la presente invención se repite una o más veces)

Cuando el método de la presente invención se repite una o más veces, la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior pueden realizarse simultáneamente mediante un método en el que la etapa (3) se realiza en atmósfera o en presencia de dióxido de carbono gaseoso. Específicamente, la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior pueden realizarse simultáneamente mediante un método en el que la segunda parte (de la mezcla de reacción), obtenida en la etapa (2), se hace reaccionar con un primer alcohol para regenerar (resintetizar) un compuesto organometálico reactivo y generar agua, y el compuesto organometálico reactivo regenerado se hace reaccionar con dióxido de carbono para obtener de este modo un éster carbónico, en el que el agua generada se elimina. La etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior pueden realizarse simultáneamente en el caso en el que una fase líquida y una fase de vapor estén presentes en el sistema de reacción. En este caso, la temperatura de reacción y la presión de reacción varían dependiendo del tipo de grupo alcoxi contenido en el compuesto organometálico reactivo y el tipo de alcohol utilizado. Sin embargo, la temperatura de la reacción es generalmente 200°C o menor y la presión de reacción es 1 MPa o menos. Es preferente que la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior se realicen simultáneamente haciendo reaccionar el compuesto organometálico reactivo con dióxido de carbono en presencia de un alcohol que tiene un punto de ebullición mayor de 100°C (medido a presión atmosférica) en condiciones en las que la temperatura de reacción es la misma o menor que el punto de ebullición del alcohol y la presión es de la presión atmosférica a 0,5 MPa. Es más preferente que la etapa (3) y la etapa (1) del ciclo posterior se realicen simultáneamente mediante un método en el que se introduce dióxido de carbono gaseoso en la segunda parte de la mezcla de reacción, de modo que el agua generada es extraída del sistema de reacción en una forma tal que es arrastrada por el dióxido de carbono gaseoso.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el método de la presente invención puede comprender además, después de la etapa (3), una etapa (4) en la que la segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se recupera y se recicla a la etapa (1). Una secuencia de etapas (1) a (4) puede repetirse una o más veces. Antes del reciclado del compuesto organometálico a la etapa (1), el compuesto organometálico puede enfriarse o calentarse. La etapa (4) puede realizarse de forma continua o discontinua.

En la etapa (3), cuando la reacción de la segunda parte de la mezcla de reacción con un primer alcohol se realiza a

una temperatura elevada o durante un periodo prolongado, surge el problema de que el compuesto degradado se forma en una gran cantidad. Por lo tanto, es preferente que la reacción de la etapa (3) se realice en condiciones en las que la formación del compuesto degradado se suprima en la medida de lo posible. El compuesto degradado (es decir, el compuesto no reactivo, no regenerable) se forma mediante una reacción de desproporción que se provoca cuando los compuestos organometálicos respectivamente representados mediante las fórmulas (1) y (2) se calientan. En una atmósfera de dióxido de carbono, dicha reacción de desproporción progresa lentamente y, por lo tanto, el compuesto no reactivo, no regenerable se forma principalmente en esta etapa (3). Con respecto al compuesto degradado, formado y acumulado antes de la reacción de la etapa (3), y el compuesto degradado que se forma durante la reacción de la etapa (3), estos compuestos degradados pueden eliminarse del sistema de reacción en la etapa (3). La razón es que el compuesto degradado representado mediante la fórmula (6) anterior tiene un punto de ebullición inferior al del compuesto organometálico reactivo obtenido mediante la reacción de la etapa (3). La eliminación del compuesto degradado del sistema de reacción de la etapa (3) puede realizarse mediante un método convencional, tal como destilación o separación por membrana. Por ejemplo, la destilación puede realizarse preferentemente mediante cualquier método de entre destilación a presión superatmosférica, destilación a presión reducida, destilación con calentamiento y destilación en película fina. La separación por membrana puede realizarse preferentemente mediante, por ejemplo, una pervaporación que utiliza una membrana. Desde el punto de vista de minimizar el número de etapas del método de eliminación empleado, es más preferente que la eliminación del compuesto degradado se realice mediante un método en el que, después de eliminar el agua en la etapa (3), el compuesto degradado se elimina por destilación a presión muy reducida. La temperatura empleada para la destilación no está particularmente limitada siempre que el compuesto degradado tenga una presión de vapor a la temperatura; sin embargo, la temperatura es preferentemente de aproximadamente 20°C a 300°C. Cuando la destilación se realiza con calentamiento a una temperatura elevada, existe el peligro de que la cantidad de compuesto de degradación formado se incremente adicionalmente. Por lo tanto, es más preferente que la temperatura empleada para la destilación sea de 20 a 200°C.

En el método de la presente invención, algunas veces se forma un compuesto degradado sólido (diferentes del compuesto no reactivo no regenerable mencionado anteriormente) que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono. Se supone que dicho compuesto degradado sólido se deriva de un producto de la reacción de desproporción que se forma como contrapartida del compuesto no reactivo, no regenerable que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono. Como ejemplo de dicho compuesto degradado sólido, puede mencionarse un óxido metálico, tal como óxido de titanio u óxido de estaño. Estos compuestos degradados sólidos pueden eliminarse fácilmente del sistema de reacción mediante filtración. En la etapa (1), la etapa (2) (en el caso en el que no se utiliza agua) y la etapa (3), la mezcla de reacción está generalmente presente en forma de líquido homogéneo. Por lo tanto, cuando los compuestos degradados sólidos se precipitan en el sistema de reacción como resultado de una utilización repetitiva del compuesto organometálico, los compuestos degradados sólidos pueden eliminarse mediante filtración. La filtración puede realizarse mediante cualquiera de los métodos convencionales. Por ejemplo, la filtración puede realizarse mediante cualquier método de entre filtración a presión atmosférica, filtración a presión reducida, filtración a presión superatmosférica y centrifugado. Cuando el agua se cuela en el sistema de reacción durante la filtración, existe el peligro de que el compuesto organometálico útil se hidrolice y solidifique. Por lo tanto, para impedir que el compuesto organometálico útil sea eliminado junto con el compuesto degradado sólido, es preferente que la filtración se realice con un cuidado considerable para suprimir la aparición de la hidrólisis del compuesto organometálico.

A continuación, se proporcionan explicaciones con respecto a los recipientes de reacción utilizados en el método de la presente invención.

Con respecto al tipo de recipiente de reacción utilizado en cada una de las etapas (1) y (3), no existe ninguna limitación particular, y puede utilizarse cualquier recipiente de reacción convencional. Los ejemplos de recipientes de reacción convencionales incluyen un recipiente de agitación, un recipiente de agitación de múltiples fases y una columna de destilación continua de múltiples fases. Estos recipientes de reacción pueden utilizarse individualmente o en combinación. Utilizando, como mínimo, uno de los recipientes de reacción mencionados anteriormente, las etapas (1) a (3) pueden realizarse de manera discontinua o continua. Específicamente, con respecto a las etapas (1) y (3), desde el punto de vista de desplazar de forma eficiente el equilibrio de la reacción en la dirección del sistema de productos, es preferente utilizar una columna de destilación de múltiples fases. Es más preferente que cada una de las etapas (1) y (3) se realice de forma continua utilizando una columna de destilación de múltiples fases.

Con respecto a la columna de destilación de múltiples fases, no existe ninguna limitación particular, siempre que sea una columna de destilación con dos o más fases teóricas y que sea capaz de llevar a cabo destilación continua. Como dicha columna de destilación de múltiples fases, puede utilizarse cualquier columna de destilación de múltiples fases convencional que se utiliza generalmente en la técnica. Los ejemplos de dichas columnas de destilación de múltiples fases incluyen columnas de tipo placa que utilizan un plato, tal como un plato de campana burbujeadora, un plato de tamiz, un plato de válvula o una bandeja de flujo inverso; y columnas de tipo rellenas, rellenas de uno de entre diversos rellenos, tales como un anillo Raschig, un anillo Lessing, un anillo Pall, una silla Berl, una silla Interlox, un relleno Dixon, un relleno McMahon, un relleno Heli, un relleno Sulzer y Mellapak. Además, también puede utilizarse preferentemente un tipo mixto de columna de placa y columna rellena, que comprende tanto una parte de placa como una parte rellena de rellenos.

## MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle en referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia, que no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

<Métodos para análisis>

(1) Análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) de un compuesto organometálico

Aparato: sistema JNM-A400 FT-RMN (fabricado y comercializado por JEOL Ltd., Japón)

Preparación de soluciones de muestra para análisis de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN:

Se pesaron aproximadamente de 0,1 a 1 g de una mezcla de reacción, y a continuación se le añadieron 0,05 g de tetrametilestaño y aproximadamente 0,85 g de cloroformo deuterado, obteniendo de este modo una solución de muestra para un análisis de RMN.

(2) Análisis por cromatografía de gases (GC) de un éster carbónico

Aparato: sistema GC-2010 (fabricado y comercializado por Shimadzu Corporation, Japón).

(i) Preparación de una solución de muestra

Se pesaron 0,06 g de una mezcla de reacción, y a continuación se le añadieron aproximadamente 2,5 ml de dimetilformamida deshidratada o acetonitrilo deshidratado. Además, al resultante se le añadieron aproximadamente 0,06 g de éter difenílico como patrón interno, obteniendo de este modo una solución de muestra para un análisis por GC.

(ii) Condiciones para un análisis por GC

Columna: DB-1 (fabricada y comercializada por J & W Scientific, Estados Unidos)

Fase líquida: dimetilpolisiloxano al 100%

Longitud de la columna: 30 m

Diámetro de la columna: 0,25 mm

Grosor de la película: 1  $\mu\text{m}$

Temperatura de la columna: la temperatura se elevó de 50°C a 300°C a una velocidad de 10°C/minuto.

Temperatura de inyección: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

Detector: FID (detector de ionización de llama)

(iii) Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de una solución de muestra se realizó utilizando una curva de calibración obtenida con respecto a muestras patrón.

(3) Cálculo del rendimiento de un éster carbónico (es decir, carbonato de dialquilo)

El rendimiento de un carbonato de dialquilo se expresó en términos del % molar del carbonato de dialquilo, en base a la cantidad molar del compuesto organometálico utilizado en la etapa (1), en la que la cantidad del compuesto organometálico se expresa en términos de la cantidad de un átomo metálico contenido en su interior.

## Ejemplo 1

En primer lugar, un compuesto organometálico reactivo que tiene un grupo 2-etilhexiloxi se sintetizó a partir de óxido de dibutilestaño y 2-etil-1-hexanol de la siguiente manera.

En un matraz de cuatro bocas de 1 litro equipado con un tubo de refrigeración, un termómetro (para la medición de la temperatura interna del matraz), una bomba de vacío y un controlador de vacío (fabricado y comercializado por Okano Works, Ltd., Japón) se cargaron 249 g (1,0 mol) de óxido de dibutilestano (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos), 650 g (5,0 mol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado). Además, se colocó un agitador en el matraz. El matraz se sumergió en un baño de aceite. La atmósfera del matraz se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del matraz mientras se calentaba. Cuando la temperatura interna del matraz alcanzó 172°C, la presión en el matraz se redujo gradualmente mientras se extraía un destilado (es decir, agua y 2-etil-1-hexanol) del matraz por medio de una tubería de purga, y se realizó una reacción durante aproximadamente 7 horas. Reduciendo la presión en el matraz, la presión en el matraz se redujo finalmente a aproximadamente 28 kPa. Cuando el destilado se había extraído casi completamente del matraz, el matraz se sacó del baño de aceite, y el interior del matraz se enfrió. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso en el matraz para elevar la presión en el matraz a presión atmosférica. Mediante la operación mencionada anteriormente, se obtuvieron 410 g de un líquido viscoso.

El destilado extraído del matraz se analizó. Como resultado, se determinó que el destilado contenía aproximadamente 13 g de agua. El líquido viscoso obtenido anteriormente se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que el líquido viscoso contenía 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(2-etilhexiloxi)diestanoxano, di(2-etilhexilóxido) de dibutilestano y (2-etilhexilóxido) de tributilestano.

#### Etapa (1)

404 g del líquido viscoso obtenido anteriormente se cargaron en un autoclave de 500 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) que tenía una bomba de dióxido de carbono gaseoso conectada a él a través de un tubo SUS y una válvula. El autoclave se selló, y la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, la válvula mencionada anteriormente se abrió para introducir dióxido de carbono gaseoso que tenía una presión de 4 MPa en el autoclave. La introducción de dióxido de carbono gaseoso en el autoclave se realizó durante 10 minutos mientras se agitaba el contenido del autoclave, y, a continuación, se interrumpió cerrando la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Posteriormente, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C mientras se agitaba. A continuación, se realizó una reacción durante 3 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a 4 MPa por medio de una válvula de contrapresión de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Después de la reacción, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C y se purgó lentamente dióxido de carbono gaseoso a través de la tubería de purga para rebajar la presión en el autoclave a presión atmosférica, obteniendo de este modo un líquido transparente como mezcla de reacción. Se determinó que el rendimiento de carbonato de di(2-etilhexilo) era del 25%. La mezcla de reacción se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se confirmó que la mezcla de reacción contenía (2-etilhexilóxido) de tributilestano y un aducto de dióxido de carbono del mismo en una cantidad total de aproximadamente el 0,1% molar. Estos dos compuestos son compuestos no reactivos no regenerables.

#### Etapa (2)

Después de la etapa (1), un aparato de destilación en película fina (E-420; fabricado y comercializado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón) que tenía una temperatura interna de 130°C y una presión interna de aproximadamente 65 Pa se conectó al autoclave a través de una bomba de transferencia de líquido (LC-10AT; fabricada y comercializada por Shimadzu Corporation, Japón), y se realizó una destilación de la siguiente manera. Aproximadamente 120 g de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se cargaron en el aparato de destilación en película fina a través de la bomba de transferencia de líquido a una velocidad de 3 g/min para eliminar por destilación la materia volátil de la mezcla de reacción, seguida por refrigeración, recuperando de este modo aproximadamente 14 g de la materia volátil en forma líquida. Se determinó que aproximadamente el 50% del carbonato de di(2-etilhexilo) contenido en la mezcla de reacción cargada en el aparato de destilación en película fina se eliminaba por destilación como materia volátil. La materia volátil en forma líquida se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se confirmó que la materia volátil en forma líquida contenía aproximadamente 0,02 mol de (2-etilhexilóxido) de tributilestano.

#### Etapa (3)

En un matraz de cuatro bocas de 300 ml equipado con un tubo de refrigeración, un termómetro (para la medición de la temperatura interna del matraz), una bomba de vacío y un controlador de vacío (fabricado y comercializado por Okano Works, Ltd., Japón) se cargaron aproximadamente 100 g del residuo de destilación obtenido mediante la destilación anterior, 5 g (aproximadamente 2 mmol) de óxido de dibutilestano (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos), y 216 g (1,7 mol) de 2-etil-1-hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado). Además, se colocó un agitador en el matraz. El matraz se sumergió en un baño de aceite. La atmósfera del matraz se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del matraz mientras se calentaba. Cuando la temperatura interna del matraz alcanzó 172°C, la presión en el matraz se redujo gradualmente mientras se extraía un destilado (es decir, agua y 2-etil-1-hexanol) del matraz por medio de una tubería de purga, y se realizó una reacción durante aproximadamente 7 horas. Reduciendo la presión en el matraz, la presión en el matraz se redujo finalmente a aproximadamente 28 kPa. Cuando el destilado se había

extraído casi completamente del matraz, el matraz se sacó del baño de aceite, y el interior del matraz se enfrió. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso en el matraz para elevar la presión en el matraz a presión atmosférica. Mediante la operación mencionada anteriormente, se obtuvo un líquido viscoso.

El líquido viscoso obtenido anteriormente se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que el líquido viscoso contenía 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(2-etilhexiloxi)diestanoxano, di(2-etilhexilóxido) de dibutilestaño y (2-etilhexilóxido) de tributilestaño. De estos tres compuestos, los dos primeros compuestos son compuestos organometálicos metamórficos regenerables y el último compuesto es un compuesto no reactivo, no regenerable.

El líquido viscoso obtenido en la etapa (3) anterior se recuperó y se recicló a la etapa (1), y la etapa (1) se realizó de la siguiente manera.

79 g del líquido viscoso obtenido anteriormente se cargaron en un autoclave de 100 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) que tenía una bomba de dióxido de carbono gaseoso conectada a él a través de un tubo SUS y una válvula. El autoclave se selló, y la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, la válvula mencionada anteriormente se abrió para introducir dióxido de carbono gaseoso que tenía una presión de 4 MPa en el autoclave. La introducción de dióxido de carbono gaseoso en el autoclave se realizó durante 10 minutos mientras se agitaba el contenido del autoclave, y, a continuación, se interrumpió cerrando la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Posteriormente, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C mientras se agitaba. A continuación, se realizó una reacción durante 3 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a 4 MPa por medio de una válvula de contrapresión de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Después de la reacción, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C, y se purgó lentamente dióxido de carbono gaseoso a través de la tubería de purga para rebajar la presión en el autoclave a presión atmosférica, obteniendo de este modo un líquido transparente como mezcla de reacción. Se determinó que el rendimiento de carbonato de di(2-etilhexilo) era del 25%.

Después de la etapa (1), un aparato de destilación en película fina (E-420; fabricado y comercializado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón) que tenía una temperatura interna de 130°C y una presión interna de aproximadamente 65 Pa se conectó al autoclave a través de una bomba de transferencia de líquido (LC-10AT; fabricado y comercializado por Shimadzu Corporation, Japón), y se realizó una destilación de la siguiente manera. Aproximadamente 25 g de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1) se cargaron en el aparato de destilación en película fina a través de la bomba de transferencia de líquido a una velocidad de 3 g/min para eliminar por destilación la materia volátil de la mezcla de reacción, seguida por refrigeración, recuperando de este modo aproximadamente 14 g de la materia volátil en forma líquida. Se determinó que aproximadamente el 50% del carbonato de di(2-etilhexilo) contenido en la mezcla de reacción cargada en el aparato de destilación en película fina se eliminaba por destilación como materia volátil. La materia volátil en forma líquida se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se confirmó que la materia volátil en forma líquida contenía aproximadamente 0,005 mol de (2-etilhexilóxido) de tributilestaño.

#### Ejemplo de referencia 1

La síntesis de un compuesto organometálico que tiene un grupo hexiloxi a partir de óxido de dibutilestaño y hexanol se realizó de la siguiente manera.

En un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) se cargaron 24,9 g (100 mmol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos) y 51,1 g (500 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado). El autoclave se selló. La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave, y la temperatura interna del autoclave se elevó a 160°C. A continuación, la agitación continuó durante aproximadamente 30 minutos. Seguidamente, se abrió la válvula de la tubería de purga del autoclave, y el agua y el hexanol se eliminaron por destilación a través de la tubería de purga durante 4 horas mientras se soplaba una pequeña cantidad de nitrógeno gaseoso en la parte inferior del autoclave. Después de este periodo, casi ya no había ningún destilado. A continuación, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C, y se obtuvo una mezcla de reacción viscosa. Se realizaron análisis de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción. Los análisis de RMN mostraron que la mezcla de reacción viscosa contenía aproximadamente 40 mmol de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di-hexiloxi-di-estanoxano, aproximadamente 6 mmol de dihexilóxido de dibutilestaño y aproximadamente 4 mmol de hexilóxido de tributilestaño.

#### Etapa (1)

En el autoclave de 200 ml mencionado anteriormente que contenía la mezcla de reacción (que contenía un compuesto organometálico con un grupo hexiloxi) se cargaron 61,5 g (602 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado), y el autoclave se selló. A continuación, a partir de una bomba de dióxido de carbono gaseoso que se conectó al autoclave a través de un tubo SUS y una válvula, se introdujo dióxido de carbono gaseoso a una presión de 5 MPa en el autoclave. Se inició la agitación del contenido



del autoclave. 10 minutos después del inicio de la agitación, la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso se cerró. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 180°C mientras se agitaba. En este instante, la presión interna del autoclave era de aproximadamente 7,5 MPa. A continuación, se realizó una reacción durante 6 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a aproximadamente 7,5 MPa. Seguidamente, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C y la presión interna del autoclave se devolvió a presión atmosférica purgando lentamente el dióxido de carbono gaseoso, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento del 14%.

#### Etapa (2)

Después de la etapa (1), 10 g de hexanol que contenía el 1% de agua se añadieron lentamente a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 1 minuto. A continuación, el autoclave se abrió y se descubrió que la mezcla del autoclave se había convertido en una suspensión blanca. La suspensión blanca se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) para obtener de este modo sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz en forma de berenjena de 1 litro y se sometió a una destilación con calentamiento en un baño de aceite a 160°C y a presión reducida. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol, hexilóxido de tributilestaño y carbonato de dihexilo como destilado. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 13%. Se determinó que el destilado contenía aproximadamente 2 mmol de hexilóxido de tributilestaño. Por otro lado, un líquido viscoso permaneció en el matraz una vez completada la destilación.

#### Etapa (3)

Los sólidos blancos obtenidos en la etapa (2) y el líquido viscoso residual que quedaba en el matraz después de la destilación realizada en la etapa (2), se cargaron en un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón). Además, 51,1 g (500 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado) se cargaron en el autoclave, y el autoclave se selló. La atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, se inició la agitación del contenido del autoclave, y la temperatura interna del autoclave se elevó a 160°C. A continuación, la agitación continuó durante aproximadamente 30 minutos. Seguidamente, la tubería de purga del autoclave se abrió, y se eliminaron por destilación agua y hexanol a través de la tubería de purga durante 4 horas mientras se soplaba una pequeña cantidad de nitrógeno gaseoso en la parte inferior del autoclave. Después de ese periodo, casi ya no había ningún destilado. A continuación, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C, y se obtuvo una mezcla de reacción. Se realizaron análisis de  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN de la mezcla de reacción. Los análisis de RMN mostraron que la mezcla de reacción contenía aproximadamente 40 mmol de 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-di-hexiloxi-diestanoxano, aproximadamente 7 mmol de dihexilóxido de dibutilestaño y aproximadamente 4 mmol de hexilóxido de tributilestaño.

Después de la etapa (3), se llevó a cabo etapa (1) de la siguiente manera.

En el autoclave mencionado anteriormente, en el que se realizó la etapa (3), se cargaron 61,5 g (602 mmol) de hexanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos; grado deshidratado). El autoclave se selló. A continuación, mediante una bomba de dióxido de carbono gaseoso que se conectó al autoclave a través de un tubo SUS y una válvula, se introdujo dióxido de carbono gaseoso que tenía una presión de 5 MPa en el autoclave. Se inició la agitación del contenido del autoclave. 10 minutos después del inicio de la agitación, la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso se cerró. A continuación, la temperatura interna del autoclave se elevó a 180°C mientras se agitaba. En este instante, la presión interna del autoclave era de aproximadamente 7,5 MPa. A continuación, se realizó una reacción durante 6 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a aproximadamente 7,5 MPa. Seguidamente, el interior del autoclave se enfrió a aproximadamente 30°C y la presión interna del autoclave se devolvió a presión atmosférica purgando lentamente el dióxido de carbono gaseoso a través de la tubería de purga, y se obtuvo una mezcla de reacción transparente. En la mezcla de reacción, se obtuvo carbonato de dihexilo con un rendimiento del 14%.

Después de la etapa (1), 10 g de hexanol que contenía el 1% de agua se añadieron lentamente a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (1), y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 1 minuto. A continuación, el autoclave se abrió, y se descubrió que la mezcla del autoclave se había convertido en una suspensión blanca. La suspensión blanca se sometió a filtración utilizando un filtro de membrana (H020A142C, fabricado y comercializado por Advantec Toyo Kaisha, Ltd., Japón) para obtener de este modo sólidos blancos y un filtrado. Los sólidos blancos se lavaron 2 veces con 20 ml de hexanol. El filtrado se transfirió a un matraz en forma de berenjena de 1 litro y se sometió a una destilación con calentamiento en un baño de aceite a 160°C y a presión reducida. El matraz resultante se sometió a destilación con calentamiento y a presión reducida. Mediante la destilación, se recuperaron hexanol, hexilóxido de tributilestaño y carbonato de dihexilo como destilado. El rendimiento de carbonato de dihexilo fue del 13%. Se determinó que el destilado contenía aproximadamente 2 mmol de hexilóxido de tributilestaño.

Ejemplo de referencia 2

En primer lugar, se sintetizó un compuesto organometálico reactivo que tenía un grupo 3-metilbutoxi a partir de óxido de dibutilestaño y 3-metil-1-butanol de la siguiente manera.

En un matraz de cuatro bocas de 1 litro equipado con un tubo de refrigeración (que estaba conectado con un controlador de vacío y una bomba de vacío) y una trampa de Dean-Stark, se cargaron 70,5 g (0,28 mol) de óxido de dibutilestaño (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos) y 502 g (5,7 mol) de 3-metil-1-butanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos). Además, se colocó un agitador en el matraz.

El matraz se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 140°C, y la presión en el matraz se redujo gradualmente a aproximadamente 90 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz. A continuación, la presión en el matraz se redujo adicionalmente a 85 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz y se extraía un destilado del matraz, y se realizó una reacción a 85 kPa durante 12 horas mientras se extraía adicionalmente un destilado del matraz. Posteriormente, los componentes sin reaccionar (tales como un alcohol sin reaccionar) del matraz se eliminaron por destilación del matraz durante 30 minutos mientras se reducía gradualmente la presión en el matraz a aproximadamente 200 Pa. El matraz se sacó del baño de aceite, y el interior del matraz se enfrió. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso en el matraz para elevar la presión en el matraz a presión atmosférica. Mediante la operación mencionada anteriormente, se obtuvieron 127 g de un líquido viscoso.

El destilado extraído del matraz se analizó. Como resultado, se determinó que el destilado contenía aproximadamente 260 mmol de agua. El líquido viscoso obtenido anteriormente se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que el líquido viscoso contenía bis(3-metilbutóxido) de dibutilestaño, 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-di(3-metilbutoxi)diestanoxano y (3-metilbutóxido) de tributilestaño.

## Etapa (1)

114 g del líquido viscoso obtenido anteriormente se cargaron en un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) que tenía una bomba de dióxido de carbono gaseoso conectada a él a través de un tubo SUS y una válvula. El autoclave se selló, y la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, la válvula mencionada anteriormente se abrió para introducir dióxido de carbono gaseoso que tenía una presión de 5 MPa en el autoclave. La introducción de dióxido de carbono gaseoso en el autoclave se realizó durante 10 minutos mientras se agitaba el contenido del autoclave, y, a continuación, se interrumpió cerrando la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Posteriormente, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C mientras se agitaba. A continuación, se realizó una reacción durante 4 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a aproximadamente 4 MPa.

Durante y después de la reacción, se extrajeron y se analizaron muestras de la mezcla de reacción del autoclave. Como resultado, se determinó que la mezcla de reacción obtenida 1 hora después del inicio de la reacción contenía carbonato de di(3-metilbutilo) con un rendimiento del 18%, y que la mezcla de reacción obtenida 4 horas después del inicio de la reacción contenía carbonato de di(3-metilbutilo) con un rendimiento del 20,4%.

Después de la reacción, el interior del autoclave se dejó enfriar y se purgó dióxido de carbono gaseoso.

## Etapa (2)

Después de la etapa (1), se dejó enfriar al contenido del autoclave a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). A continuación, el autoclave se abrió para recuperar la mezcla de reacción de su interior. La mezcla de reacción se cargó en un matraz en forma de berenjena de 300 ml equipado con un tubo de refrigeración, una bomba de vacío y un controlador de vacío (fabricado y comercializado por Okano Works, Ltd., Japón). Además, se colocó un agitador en el matraz. A continuación, el matraz se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 140°C.

Se realizó una destilación a 140°C mientras se agitaba el contenido del matraz y se reducía gradualmente la presión en el matraz. Durante la destilación, 3-metil-1-butanol se eliminó por destilación en primer lugar del matraz y, a continuación, carbonato de di(3-metilbutilo) se eliminó por destilación del matraz. Mediante la destilación, se obtuvieron aproximadamente 9 g de carbonato de di(3-metilbutilo) y aproximadamente 1 mmol de (3-metilbutóxido) de tributilestaño.

## Etapa (3)

En un matraz de cuatro bocas de 1 litro equipado con un tubo de refrigeración (que estaba conectado con un controlador de vacío y una bomba de vacío) y una trampa de Dean-Stark se cargaron el residuo de destilación obtenido en la etapa (2) anterior y 502 g (5,7 mol) de 3-metil-1-butanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos). Además, se colocó un agitador en el matraz.

El matraz se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 140°C, y la presión en el matraz se redujo gradualmente a aproximadamente 90 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz. A continuación, la presión en el matraz se redujo adicionalmente a 85 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz y se extraía un destilado del matraz, y se realizó una reacción a 85 kPa durante 20 horas mientras se extraía adicionalmente un destilado del matraz. Seguidamente, los componentes sin reaccionar (tales como un alcohol sin reaccionar) del matraz se eliminaron por destilación del matraz durante 30 minutos mientras se reducía gradualmente la presión en el matraz a aproximadamente 200 Pa, obteniendo de este modo una mezcla de reacción. La mezcla de reacción se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que la mezcla de reacción contenía bis(3-metilbutóxido) de dibutilestaño y 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(3-metilbutoxi)diestanoxano. Además, la mezcla de reacción también contenía aproximadamente 2 mmol de (3-metilbutóxido) de tributilestaño. Posteriormente, la temperatura del baño de aceite se redujo, de modo que la temperatura interna del matraz pasó de ser aproximadamente 93°C, y se eliminó un destilado del matraz a una presión de 50 Pa. A continuación, el matraz se sacó del baño de aceite, y el interior del matraz se enfrió. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso en el matraz para elevar la presión en el matraz a presión atmosférica. Mediante esta operación, se obtuvieron 110 g de un líquido viscoso.

El líquido viscoso obtenido anteriormente se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que el líquido viscoso contenía bis(3-metilbutóxido) de dibutilestaño y 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(3-metilbutoxi)diestanoxano. Se determinó también que se habían eliminado aproximadamente 1 mmol de (3-metilbutóxido) de tributilestaño por destilación.

#### Etapas (1)

112 g del líquido viscoso obtenido anteriormente se cargaron en un autoclave de 200 ml (fabricado y comercializado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) que tenía una bomba de dióxido de carbono gaseoso conectada a él a través de un tubo SUS y una válvula. El autoclave se selló, y la atmósfera del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, la válvula mencionada anteriormente se abrió para introducir dióxido de carbono gaseoso con una presión de 5 MPa en el autoclave. La introducción de dióxido de carbono gaseoso en el autoclave se realizó durante 10 minutos mientras se agitaba el contenido del autoclave, y, a continuación, se interrumpió cerrando la válvula de la bomba de dióxido de carbono gaseoso. Posteriormente, la temperatura interna del autoclave se elevó a 120°C mientras se agitaba. A continuación, se realizó una reacción durante 4 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a aproximadamente 4 MPa.

Durante y después de la reacción, se extrajeron y se analizaron muestras de la mezcla de reacción en el autoclave. Como resultado, se determinó que la mezcla de reacción obtenida 1 hora después del inicio de la reacción contenía carbonato de di(3-metilbutilo) con un rendimiento del 18 %, y que la mezcla de reacción obtenida 4 horas después del inicio de la reacción contenía carbonato de di(3-metilbutilo) con un rendimiento del 20,4%.

Después de la reacción, el interior del autoclave se dejó enfriar y se purgó dióxido de carbono gaseoso.

#### Etapas (2)

Después de la etapa (1), se dejó enfriar al contenido del autoclave a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). A continuación, el autoclave se abrió para recuperar la mezcla de reacción de su interior. La mezcla de reacción se cargó en un matraz en forma de berenjena de 300 ml equipado con un tubo de refrigeración, una bomba de vacío y un controlador de vacío (fabricado y comercializado por Okano Works, Ltd., Japón). Además, se colocó un agitador en el matraz. A continuación, el matraz se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 140°C.

Se realizó una destilación a 140°C mientras se agitaba el contenido del matraz y se reducía gradualmente la presión en el matraz. Durante la destilación, 3-metil-1-butanol se eliminó por destilación en primer lugar del matraz y, a continuación, carbonato de di(3-metilbutilo) se eliminó por destilación del matraz. Mediante la destilación, se obtuvieron aproximadamente 9 g de carbonato de di(3-metilbutilo) y aproximadamente 1 mmol de (3-metilbutóxido) de tributilestaño.

#### Etapas (3)

En un matraz de cuatro bocas de 1 litro equipado con un tubo de refrigeración (que estaba conectado con un controlador de vacío y una bomba de vacío) y una trampa de Dean-Stark se cargaron el residuo de destilación obtenido en la etapa (2) anterior, 502 g (5,7 mol) de 3-metil-1-butanol (fabricado y comercializado por Aldrich, Estados Unidos) y 1 g (4 mmol) de óxido de dibutilestaño. Además, se colocó un agitador en el matraz.

El matraz se sumergió en un baño de aceite que tenía una temperatura de 140°C, y la presión en el matraz se redujo gradualmente a aproximadamente 90 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz. A continuación, la presión en el matraz se redujo adicionalmente a 85 kPa mientras se agitaba el contenido del matraz y se extraía un destilado del matraz, y se realizó una reacción a 85 kPa durante 20 horas mientras se extraía adicionalmente un destilado del matraz. Seguidamente, los componentes sin reaccionar (tales como un alcohol sin reaccionar) en el matraz se

eliminaron por destilación del matraz durante 30 minutos mientras se reducía gradualmente la presión en el matraz a aproximadamente 200 Pa, obteniendo de este modo una mezcla de reacción viscosa. La mezcla de reacción viscosa se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que la mezcla de reacción contenía bis(3-metilbutóxido) de dibutilestano y 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-di(3-metilbutoxi)diestanoxano. Además, la mezcla de reacción también contenía aproximadamente 2 mmol de (3-metilbutóxido) de dibutilestano. Posteriormente, la temperatura del baño de aceite se redujo de modo que la temperatura interna del matraz pasó a ser aproximadamente 93°C, y se eliminó un destilado del matraz a una presión de 50 Pa. El matraz se sacó del baño de aceite, y el interior del matraz se enfrió. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso en el matraz para elevar la presión en el matraz a presión atmosférica. Mediante esta operación, se obtuvieron 110 g de un líquido viscoso.

El líquido viscoso obtenido anteriormente se analizó mediante  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - y  $^{119}\text{Sn}$ -RMN. Como resultado, se determinó que el líquido viscoso contenía bis(3-metilbutóxido) de dibutilestano y 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-di(3-metilbutoxi)diestanoxano. Se determinó también que se habían eliminado aproximadamente 1 mmol de (3-metilbutóxido) de tributilestano por destilación.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Mediante el método de la presente invención, puede producirse un éster carbónico con un alto rendimiento a partir de un compuesto organometálico que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y dióxido de carbono. Es ventajoso que el dióxido de carbono no tiene toxicidad ni corrosividad, y es económico. Además, el método de la presente invención es ventajoso no solamente porque el compuesto organometálico, después de la utilización en este método, puede regenerarse y reciclarse en el método, sino también porque un compuesto organometálico no reactivo no regenerable formado puede eliminarse del sistema de reacción, realizando de este modo una producción eficaz y estable de un éster carbónico. Además, no es necesaria la utilización de una gran cantidad de un agente deshidratante, impidiendo de este modo la aparición de residuos derivados del agente deshidratante. Por lo tanto, el método de la presente invención es comercialmente muy útil y tiene un alto valor comercial.

## REIVINDICACIONES

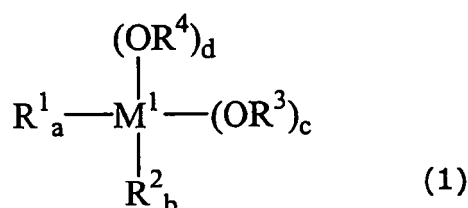
1. Método para producir un éster carbónico, que comprende las etapas de:

(1) realizar una reacción entre una primera mezcla de compuestos organometálicos y dióxido de carbono, comprendiendo dicha primera mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva de dicho compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono,

en el que dicho compuesto organometálico reactivo se utiliza en una cantidad que es de 1/50 a 1 vez la cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de dicho dióxido de carbono,

en el que dicho compuesto organometálico reactivo comprende, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que comprende:

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (1):



en la que:

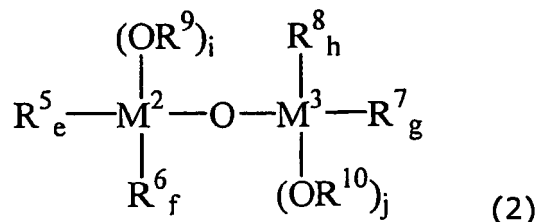
$\text{M}^1$  representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

cada uno de  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ ; y

cada uno de a y b es un número entero de 0 a 2,  $a + b = 0$  a 2, cada uno de c y d es un número entero de 0 a 4, y  $a + b + c + d = 4$ ; y

un compuesto organometálico representado mediante la fórmula (2):



en la que:

cada uno de  $\text{M}^2$  y  $\text{M}^3$  representa independientemente un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

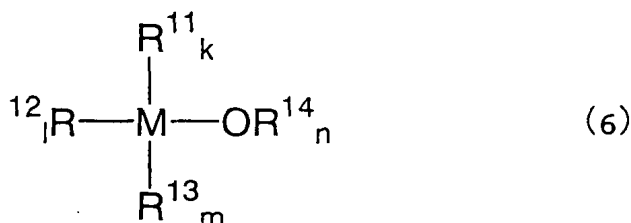
cada uno de  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que comprende arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{19}$  sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{14}$  de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ , o un grupo arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  sin sustituir o sustituido;

cada uno de  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  representa independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  que

comprende arilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>; y

5 cada uno de e, f, g y h es un número entero de 0 a 2, e + f = 0 a 2, g + h = 0 a 2, cada uno de i y j es un número entero de 1 a 3, e + f + i = 3, y g + h + j = 3.

y en el que el compuesto no reactivo no regenerable es un compuesto representado mediante la fórmula (6):



10 en la que

M representa un átomo metálico seleccionado entre el grupo que comprende elementos que pertenecen a los grupos 4 y 14 de la tabla periódica, excepto el silicio;

15 cada uno de R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, y R<sup>13</sup> representa independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> sin sustituir o sustituido;

20 R<sup>14</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, o un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende arilo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>; y

25 cada uno de k, l, y m es un número entero de 0 a 4, k + l + m = 3 ó 4, n es un número entero de 0 ó 1 y k + l + m + n = 4,

30 para formar un aducto del dióxido de carbono con dicho compuesto organometálico reactivo, seguido de la descomposición térmica de dicho aducto para obtener de este modo una mezcla de reacción que contiene un éster carbónico formado mediante la descomposición térmica, dicho compuesto no reactivo, no regenerable, y un compuesto organometálico metamórfico regenerable derivado de dicho compuesto organometálico reactivo,

35 (2) someter dicha mezcla de reacción a destilación en película fina, separando de este modo dicha mezcla de reacción en una primera parte, que contiene dicho éster carbónico y dicho compuesto no reactivo, no regenerable, y una segunda parte, que contiene dicho compuesto organometálico metamórfico regenerable, y

40 (3) hacer reaccionar dicha segunda parte de dicha mezcla de reacción con un primer alcohol para formar una segunda mezcla de compuestos organometálicos y agua, y eliminar dicha agua de dicha segunda mezcla de compuestos organometálicos, comprendiendo dicha segunda mezcla de compuestos organometálicos una mezcla de un compuesto organometálico reactivo que tiene en su molécula, como mínimo, dos enlaces metal-oxígeno-carbono y un compuesto no reactivo, no regenerable, que se deriva de dicho compuesto organometálico reactivo y que tiene en su molécula, como mínimo, tres enlaces metal-carbono.

45 2. Método, según la reivindicación 1, que comprende además, después de la etapa (3), una etapa (4) en la que dicha segunda mezcla de compuestos organometálicos obtenida en la etapa (3) se recupera y se recicla a la etapa (1).

50 3. Método, según la reivindicación 1, en el que cada uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en la fórmula (1) y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> en la fórmula (2) representa independientemente un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, o un grupo alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado.

4. Método, según la reivindicación 1, en el que cada uno de M<sup>1</sup> en la fórmula (1) y M<sup>2</sup> y M<sup>3</sup> en la fórmula (2) representa un átomo de estaño.

55 5. Método, según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto organometálico reactivo utilizado en la etapa (1) se produce a partir de un óxido de organoestaño y un alcohol.

6. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que, en la etapa (1), dicho compuesto organometálico reactivo se utiliza en, como mínimo, una forma seleccionada entre el grupo que comprende una forma monomérica, una forma oligomérica, una forma polimérica y una forma asociada.
- 5 7. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha reacción en la etapa (1) se realiza a 20°C o más.
8. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha reacción de la etapa (1) se realiza en presencia de un segundo alcohol, que es igual o diferente a dicho primer alcohol utilizado en la etapa (3).
- 10 9. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que, en la etapa (2), dicha separación de dicha mezcla de reacción en dicha primera parte y dicha segunda parte se realiza en presencia de un alcohol, que es igual o diferente a dicho primer alcohol utilizado en la etapa (3).
- 15 10. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho primer alcohol utilizado en la etapa (3) es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que comprende un alcohol alquílico que tiene un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un alcohol cicloalquílico que tiene un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, un alcohol alquenílico que tiene un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, y un alcohol aralquílico que tiene un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende anillo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>.
- 20 11. Método, según la reivindicación 10, en el que dicho primer alcohol tiene un punto de ebullición que es superior al punto de ebullición del agua, medido a presión atmosférica.
- 25 12. Método, según la reivindicación 11, en el que dicho primer alcohol es, como mínimo, un alcohol seleccionado entre el grupo que comprende 1-butanol, 2-metil-1-propanol, un alcohol alquílico que tiene un grupo alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un alcohol alquenílico que tiene un grupo alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, un alcohol cicloalquílico que tiene un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, y un alcohol aralquílico que tiene un grupo aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende anillo C<sub>6</sub>-C<sub>19</sub> sin sustituir o sustituido y alquilo seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> de cadena lineal o ramificado y cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>.
- 30 13. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha eliminación de dicha agua en la etapa (3) se realiza mediante separación por membrana.
- 35 14. Método, según la reivindicación 13, en el que dicha separación por membrana es pervaporación.
15. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha eliminación del agua en la etapa (3) se realiza mediante destilación.

Fig. 1

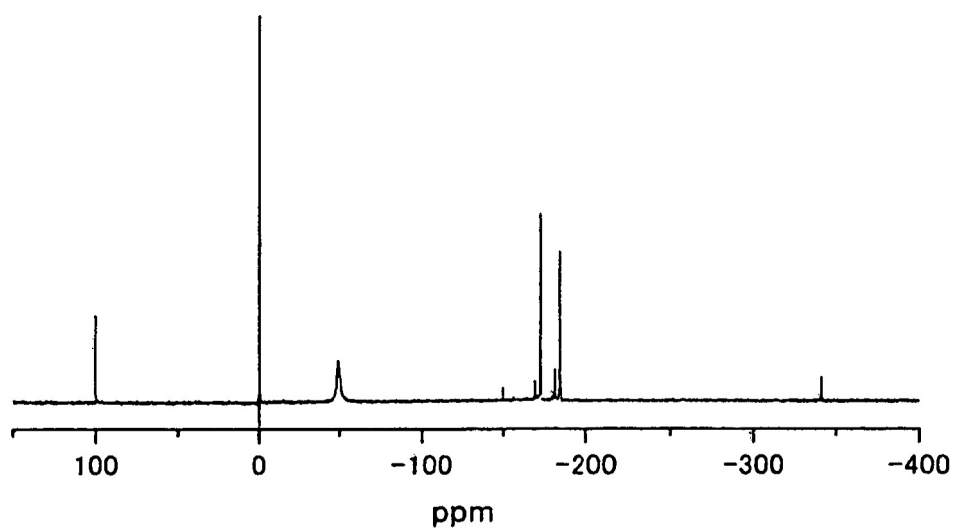


Fig. 2

