

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 061**

51 Int. Cl.:

**C07D 493/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2010 PCT/FR2010/052066**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11039483**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010 E 10776772 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2483276**

54 Título: **Método para preparación de un dialquilcarbonato de dianhidrohexitol**

30 Prioridad:

**01.10.2009 FR 0956835**

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

**22.05.2017**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRERES (100.0%)  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**FUERTES, PATRICK;  
IBERT, MATHIAS;  
JOSIEN, EMILIE;  
TUNDO, PIETRO y  
ARICÒ, FABIO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 613 061 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 preparación de un dialquilcarbonato de dianhidrohexitol

La presente invención concierne a un nuevo procedimiento de preparación de dialquilcarbonatos de 1,4:3,6- dianhidrohexitales, ciertos nuevos dialquilcarbonatos obtenidos por este procedimiento y la utilización de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales para la preparación de polímeros sintéticos, en particular como (co)monómeros para la síntesis de policarbonatos y de policarbamatos, o como agente de alargamiento de cadena para el aumento del peso molecular de polímeros que contienen grupos terminales reactivos susceptibles de reaccionar con funciones carbonato.

Los policarbonatos son materiales termoplásticos amorfos, obtenidos clásicamente por policondensación de dioles y de carbonato de difenilo, de fosgeno o de difosgeno.

La toxicidad del fosgeno, del difosgeno o del fenol, formado inevitablemente en el caso de utilización de carbonato de difenilo, constituye un inconveniente importante de la síntesis de los policarbonatos.

El desarrollo de materiales polímeros procedentes de recursos biológicos renovables a corto plazo se ha convertido en un imperativo ecológico y económico, frente al agotamiento y al aumento de precios de los recursos fósiles tales como el petróleo.

En este contexto, la utilización de dianhidrohexitales, procedentes de (poli)sacáridos vegetales, como monómeros dihidroxilados en reacciones de policondensación, parece ser un enfoque prometedor de reemplazamiento de los monómeros de origen petroquímico.

La preparación de policarbonatos a base de isosorbida ha sido descrita en la solicitud de patente EP 2.033.981. Este documento describe la policondensación de una mezcla de isosorbida, de al menos un segundo diol alicíclico y de carbonato de difenilo. El procedimiento presenta el inconveniente, ya mencionado anteriormente, de generar fenol como subproducto de la reacción de polimerización.

El artículo de Saber CHATTI, titulado "Cyclic and Noncyclic Polycarbonates of Isosorbide (1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol)", en *Macromolecules*, 2006, 9061-9070, considera diferentes vías de síntesis de policondensados a base de isosorbida. En la descripción de una primera vía de síntesis, consistente en calentar isosorbida en presencia de 4 equivalentes molares de carbonato de dimetilo o dietilo y en presencia de un catalizador seleccionado entre el terc-butilato de potasio (KOtBu), el dioctanoato de estaño (SnOct<sub>2</sub>) y el tetrabutóxido de titanio (Ti(OBu)<sub>4</sub>), a temperaturas comprendidas entre 100°C y 200°C, se indica que no permite la obtención de policarbonatos de isosorbida. Según los autores de este artículo, se recupera isosorbida que no ha reaccionado al cabo de más de 2 horas de reacción a 200°C. Este fracaso ha sido confirmado por la Solicitante, que ha observado que el calentamiento de una mezcla de isosorbida y de carbonato de dimetilo en presencia de terc-butilato de potasio, de dioctanoato de estaño o de tetrabutóxido de titanio conducía a mezclas que comprendían una proporción elevada de alquiléteres de isosorbida y una proporción débil, o incluso nula, de metilcarbonato de isosorbida. Estos tres catalizadores se revelan por tanto igual o únicamente como catalizadores de eterificación y no exclusivamente como catalizadores de transesterificación como se desea en la presente invención. Los mismos no permiten formar selectivamente dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales y por tanto, indirectamente, no son utilizables con vistas a la preparación de polímeros (policarbonatos).

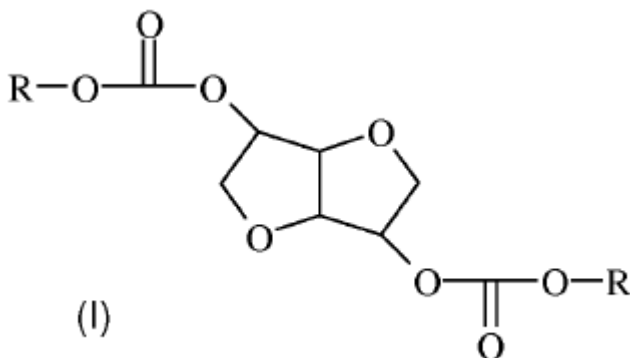
El artículo de Saber Chatti describe otras dos vías de síntesis que presentan sin embargo el inconveniente de requerir el empleo de reactivos o disolventes tóxicos o incluso muy tóxicos (fosgeno, difosgeno, piridina, bis-cloroformiato de isosorbida).

La preparación de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales ha sido descrita igualmente en la solicitud de patente US 2004/241553. Este documento describe un procedimiento de fabricación de di(alquilcarbonato) de dianhidrohexitol por reacción de un dianhidrohexitol y de un éster clorofórmico. Este procedimiento de fabricación presenta el inconveniente principal de hacer intervenir un compuesto tóxico, a saber un éster clorofórmico.

El documento JP 6-261774 describe igualmente un procedimiento de preparación de di(alquilcarbonato) de dianhidrohexitol (ejemplo 5). Sin embargo, este procedimiento de preparación hace intervenir todavía especies clorofórmicas tóxicas. La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos catalizadores seleccionados, utilizados por otra parte en condiciones de reacción particulares, permitían obtener con rendimientos casi cuantitativos y en ausencia de utilización de reactivos tóxicos di(alquilcarbonatos) de dianhidrohexitales, algunos de los cuales no han sido aislados nunca hasta ahora.

La Solicitante entiende aquí por "casi cuantitativos" rendimientos de dialquilcarbonato de dianhidrohexitol superiores a 70%, preferentemente superiores o iguales a 75%, y más preferentemente todavía superiores o iguales a 80%, o rendimientos de dialquilcarbonato de dianhidrohexitol y de oligómeros superiores a 90%. El hecho de disponer, gracias al nuevo procedimiento de la invención, de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales en forma pura o prácticamente pura, permite preparar policarbonatos basados en dianhidrohexitales, en particular basados en isosorbida, sin utilización de reactivos tóxicos. Los dietilcarbonatos de dianhidrohexitales de la presente invención permiten incluso la síntesis de policarbonatos o de policarbamatos sin emisión alguna de productos secundarios tóxicos tales como el fenol o, en menor medida, el metanol.

La presente invención tiene por consiguiente como objetivo un procedimiento de preparación de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitoles de fórmula (I)



donde cada R represente independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, con preferencia un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, en particular un grupo metilo o etilo,

comprendiendo dicho procedimiento, en este orden, las etapas siguientes:

- (a) preparación de una mezcla inicial de reacción que contiene
  - al menos un dianhidrohexitol,
  - al menos 2 equivalentes en moles, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol presente, de al menos un carbonato de di(alquilo) de fórmula R-O-C(=O)-O-R donde R tiene el significado indicado anteriormente, y
  - un catalizador de transesterificación,
- (b) calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura superior o igual a la temperatura de ebullición del alcohol R-OH formado por la reacción de transesterificación, o superior o igual a la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica que forma el alcohol R-OH obtenido con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción, y como máximo igual a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, en un reactor provisto preferentemente de una columna de rectificación que comprende un número de platos teóricos de destilación suficiente para separar de la mezcla de reacción el alcohol obtenido, o el azeótropo que forma el mismo con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción.

El término "1,4:3,6-dianhidrohexitol" o "dianhidrohexitol", utilizado en la presente invención, engloba la isosorbida (obtenida por deshidratación del D-glucitol), la isomanida (obtenida por deshidratación del D-manitol) y la isoidida (obtenida por deshidratación del D-iditol).

La mezcla de reacción preparada en la etapa (a) puede contener uno o varios dianhidrohexitoles pero contiene con preferencia un solo dianhidrohexitol, en particular la isosorbida, disponible en mayor cantidad y a coste más bajo que los otros dos estereoisómeros.

La reacción central de la presente invención es una reacción de transesterificación. Se comprenderá fácilmente que, para conducir a una fracción satisfactoria de derivados difuncionales, es decir de moléculas de dianhidrohexitoles cuyas dos funciones hidroxilo se han convertido en funciones alquilcarbonato R-O-C(=O)-O-, es necesario introducir en el medio inicial de reacción al menos tantos moles de carbonato de dialquilo como funciones hidroxilo contenidas en el dianhidrohexitol, o dicho de otro modo dos veces más moles de carbonato de dialquilo que moles de dianhidrohexitol.

La utilización de una ratio molar 2:1 (carbonato de dialquilo:dianhidrohexitol) no es sin embargo óptima, por regla general. En efecto, el monoalquilcarbonato de dianhidrohexitol y el di(alquilcarbonato) de dianhidrohexitol formados en el curso de la reacción pueden reaccionar con dianhidrohexitol que no ha reaccionado todavía, lo cual conduce a la formación de dímeros o de oligómeros. Esta formación de dímeros o de oligómeros puede ser inhibida eficazmente por la utilización de un exceso importante de carbonato de dialquilo. Los ejemplos de aplicación que se dan más adelante demuestran, en efecto, que cuanto mayor es el exceso de carbonato de dietilo o de carbonato de dimetilo, tanto menor es la fracción de oligómeros. Un exceso molar superior a 40 permite limitar la fracción de oligómeros a aproximadamente 5%, con preferencia a aproximadamente 1%.

La utilización de un exceso muy grande de carbonato de dialquilo no está, sin embargo, desprovista de inconvenientes. En efecto, la misma implica siempre un aumento indeseable de la instalación de producción. Por otra parte, cuanto más importante es el exceso de carbonato de dietilo utilizado al principio, más energía será necesario utilizar para eliminar, al final de la reacción de transesterificación, este reactivo del producto obtenido por evaporación. Por consiguiente convie-

ne encontrar, para cada caso, un compromiso entre un contenido óptimo de dialquilcarbonato de dianhidrohexitol que requiere un gran exceso de carbonato de dialquilo y una reducción de los costes de producción, siempre deseable.

5 La mezcla de reacción inicial preparada en la etapa (a) contiene por consiguiente ventajosamente de 2,1 a 100 equivalentes molares, con preferencia de 5 a 60 equivalentes molares, y en particular de 10 a 40 equivalentes molares de carbonato de dialquilo, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol.

10 Cuando, como sucede en el caso del metanol, el alcohol generado por la reacción de transesterificación forma con el carbonato de dimetilo de partida una mezcla azeotrópica, la evaporación de esta mezcla "consume" reactivo. Es evidente que en tal caso, el número mínimo de equivalentes de carbonato de dialquilo es superior al valor teórico de 2. Bien entendido, este número mínimo dependerá de las proporciones de la mezcla azeotrópica, y es tanto más importante cuando más elevada es la fracción de carbonato de dialquilo en la mezcla azeotrópica. Así, para la mezcla azeotrópica MeOH/DMC (70/30) el número mínimo de equivalentes de DMC que es necesario introducir en la mezcla de reacción inicial es igual a 2,9.

El catalizador de transesterificación utilizado en el procedimiento de la presente invención se selecciona con preferencia entre uno o varios de los siguientes:

- 15
- los catalizadores ácidos,
  - los carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
  - los hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
  - los fosfatos, hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
  - las sales de amonio seleccionadas entre los carbonatos, hidrogenocarbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos de amonio, y
  - las aminas, en particular las aminas aromáticas y las alquilaminas.
- 20

Las sales de amonio en cuestión pueden ser sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario.

La amina puede ser primaria, secundaria o terciaria, en particular secundaria o terciaria.

25 La mezcla de reacción inicial preparada en la etapa (a) contiene con preferencia de 0,1 a 10 equivalentes molares, en particular de 1 a 5 equivalentes molares, y muy particularmente de 1 a 3 equivalentes molares de catalizador de transesterificación, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol.

30 Como catalizadores de transesterificación se pueden citar en particular el ácido sulfúrico, el ácido para-toluenosulfónico, el ácido fosfórico, el carbonato de potasio, el carbonato de sodio, el carbonato de bario, el carbonato de cesio, el hidrogenocarbonato de potasio, el hidrogenocarbonato de sodio, el hidróxido de litio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio, las hidrotalcitas, el fosfato de sodio, el fosfato de potasio, la piridina, la trietilamina y la diisopropilamina.

De manera todavía más preferible, el catalizador de transesterificación utilizado en el procedimiento de la presente invención se selecciona entre uno o varios de los catalizadores siguientes, exclusivamente específicos de la reacción de transesterificación según la invención: el carbonato de potasio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de litio.

35 Estos catalizadores presentan igualmente la ventaja de ser insolubles en el medio de reacción y de realizar una catálisis en fase heterogénea. Los mismos son por tanto recuperables por un simple procedimiento de filtración, y por consiguiente son fáciles de reciclar.

40 La mezcla de reacción inicial puede contener eventualmente un disolvente orgánico, por ejemplo un disolvente orgánico que forme una mezcla azeotrópica con el alcohol R-OH, por ejemplo el metanol o el etanol, formado en el curso de la reacción. En un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, la mezcla de reacción inicial no contiene sin embargo otros disolventes o componentes distintos de los mencionados anteriormente y está constituida con preferencia por al menos un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, un carbonato de dialquilo, y catalizador de transesterificación.

La mezcla de reacción se introduce a continuación en un reactor provisto de un sistema de agitación, eventualmente de una columna de rectificación y de un sistema de calentamiento, y se calienta a una temperatura que es

- 45
- o bien superior o igual a la temperatura de ebullición del alcohol R-OH formado por la reacción de transesterificación,
  - o bien superior o igual a la temperatura de ebullición del azeótropo que forma el alcohol R-OH con un componente del medio de reacción, tal como el carbonato de dialquilo o un disolvente añadido.

La "temperatura de ebullición" es, bien entendido, la del disolvente o azeótropo a la presión de la instalación.

Se entiende aquí por "temperatura de calentamiento" la temperatura medida por un detector térmico en la mezcla de reacción. La reacción de transesterificación es tanto más rápida cuanto más elevada es la temperatura de calentamiento. Sin embargo, bien entendido, es imposible calentar la mezcla de reacción más allá de la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción. Es particularmente ventajoso llevar a cabo la reacción de transesterificación a una temperatura igual a la temperatura de ebullición del medio de reacción o inferior a lo sumo en algunos grados a esta última, por ejemplo inferior como máximo en 2°C a esta última.

Puede ser interesante aumentar la presión de funcionamiento del sistema a un valor superior a la presión atmosférica. Esto podría mejorar de hecho la velocidad de reacción (gracias al aumento de las temperaturas de ebullición) o aumentar la diferencia de temperatura entre el alcohol o el azeótropo formado y el carbonato de dialquilo de partida, lo que permitiría simplificar la separación por rectificación y reducir el número de platos teóricos de la columna de rectificación.

Puede contemplarse por ejemplo trabajar a una presión absoluta comprendida entre 0 y 20 bares.

Cuando se hace reaccionar un dianhidrohexitol con carbonato de dimetilo (DMC), el metanol obtenido forma con el DMC una mezcla azeotrópica cuya temperatura de ebullición es igual a 62,7°C. El punto de ebullición del DMC es igual a 90°C. Así, cuando el procedimiento según la invención se lleva a cabo con DMC, la temperatura de calentamiento está comprendida entre aproximadamente 68°C y 95°C, con preferencia entre 85 y 90°C.

El etanol (punto de ebullición 78,3°C), contrariamente al metanol, no forma mezcla azeotrópica con el carbonato de dietilo (DEC). Por consiguiente, cuando el procedimiento según la invención se lleva a cabo partiendo de DEC, la temperatura de calentamiento está comprendida entre aproximadamente 83°C y 130°C, con preferencia entre 121 y 126°C.

Con el fin de optimizar la realización del procedimiento de la invención, es útil seguir el grado de progreso de la reacción y detener el calentamiento una vez que se alcanza el grado de progreso. El procedimiento según la invención comprende además, por consiguiente, el seguimiento del progreso de la reacción. Puede seguirse por ejemplo la cantidad de alcohol formado o bien vigilar la temperatura de los vapores al nivel de la cabeza de la columna de rectificación. Cuando ésta aumenta rápidamente por encima de la temperatura de ebullición del alcohol, o de la mezcla azeotrópica que contiene el alcohol, hasta la temperatura de ebullición del carbonato de dialquilo, ello indica que la reacción ha terminado, generalmente como resultado del consumo del conjunto de los grupos hidroxilo del dianhidrohexitol.

El grado de progreso de la reacción de esterificación que tiene lugar en la presente invención se define por la fórmula siguiente:

$$\text{Grado de progreso (en \%)} = \frac{(N_i - N_t)}{N_i} \times 100$$

donde

$N_t$  = número de funciones hidroxilo de dianhidrohexitol que quedan en el medio de reacción al cabo del tiempo  $t$ , y

$N_i$  = número inicial de funciones hidroxilo del dianhidrohexitol.

El calentamiento de la mezcla de reacción (en la etapa (b)) continúa ventajosamente hasta que se alcanza un grado de progreso de la reacción de al menos 95%, con preferencia de al menos 98%, e idealmente igual a 100%.

Es importante indicar que un grado de progreso igual a 100% no significa que la mezcla de reacción contenga únicamente dialquilcarbonato de dianhidrohexitol. En efecto, en particular cuando se utiliza una ratio molar carbonato dialquilo/dianhidrohexitol relativamente pequeña, por ejemplo inferior o igual a 20 ó 10, la mezcla de reacción contiene una cierta fracción de oligómeros (oligocarbonatos). No es necesario separar forzosamente estos oligómeros del producto de reacción principal pretendido, que es el dialquilcarbonato de dianhidrohexitol. En efecto, para ciertas aplicaciones, por ejemplo para la síntesis de policarbonatos o de otros polímeros sintéticos, los oligómeros pueden ejercer una función equivalente a la del dialquilcarbonato de dianhidrohexitol.

El procedimiento según la invención comprende además con preferencia como mínimo una etapa de separación del dialquilcarbonato de dianhidrohexitol obtenido, de una parte o de la totalidad de los otros componentes de la mezcla de reacción.

En el caso de la utilización de un catalizador sólido insoluble en el medio de reacción, una primera etapa de separación es generalmente la filtración del medio de reacción, destinada a eliminar y reciclar el catalizador sólido en suspensión en dicho medio.

La mezcla de reacción desembarazada de las partículas de catalizador se somete a continuación a una evaporación, con preferencia a vacío, del carbonato de dialquilo sin reaccionar. Después de la evaporación del carbonato de dialquilo se obtiene, supongamos, un producto sólido que podrá recrystalizarse una o varias veces en un disolvente apropiado.

Este es el caso del dimetilcarbonato de isosorbida, del dimetilcarbonato de isomanida y del dimetilcarbonato de isoidida, que pueden recristalizarse por ejemplo en isopropanol.

5 Cuando, como sucede en el caso de los derivados dietilcarbonato, el producto de reacción es líquido después de la evaporación del carbonato de dialquilo, el mismo puede separarse de los oligómeros o de los derivados monoetilcarbonato por destilación.

Según un modo de realización preferido de la presente invención, la separación del dialquilcarbonato de anhdrohexitol de los oligómeros puede realizarse en un evaporador de superficie rascada en configuración de recorrido corto ("short path"). El dialquilcarbonato de anhdrohexitol se evapora, mientras que los oligómeros se recuperan en el residuo no evaporado.

10 Así, la presente invención tiene ventajosamente por objeto un procedimiento de preparación de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol, caracterizado porque el mismo comprende además una etapa (c) de concentración del o de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol obtenidos en la etapa (b) por evaporación del dialquilcarbonato que no ha reaccionado en el curso de dicha etapa (b).

15 La presente invención concierne igualmente a un procedimiento de preparación de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol caracterizado porque comprende además una etapa (d) de purificación del o de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol concentrados en la etapa (c).

20 Según un modo de realización particular de la presente invención, el residuo rico en oligómeros puede reciclarse ventajosamente hacia la mezcla de reacción. Así, por ejemplo, dicho residuo se reintroduce en el reactor en presencia de una cantidad mínima de alcohol. La Solicitante ha demostrado, en estas condiciones particulares, la reversibilidad de la reacción de transesterificación según la invención. Una tal adición del residuo rico en oligómeros en cabeza del reactor induce la producción de dianhidrohexitol y de carbonato de di(alquilo) de tal suerte que las condiciones adecuadas para la reacción de preparación de di(alquilcarbonato) de dianhidrohexitol según la invención se reúnen nuevamente.

25 Así, la presente invención concierne ventajosamente a un procedimiento de preparación de dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol caracterizado porque el residuo procedente de la etapa (d) de purificación se recicla hacia la mezcla de reacción de la etapa (a).

Aun cuando el procedimiento según la invención podría efectuarse en principio indiferentemente y con igual probabilidad de éxito con los tres dianhidrohexitales mencionados en la introducción, se prefiere entre ellos, por razones de disponibilidad y de coste, la isosorbida.

Se seleccionará con preferencia como carbonato de dialquilo el carbonato de dietilo.

30 Con arreglo al saber y entender de la Solicitante, únicamente ha sido producido y aislado hasta ahora el dimetilcarbonato de isosorbida (JP 6-261774, Ejemplo 5).

35 Por el contrario, los dietilcarbonatos de dianhidrohexitol, a saber el dietilcarbonato de isosorbida, el dietilcarbonato de isomanida y dietilcarbonato de isoidida, así como el di(metilcarbonato) de isoidida y el di(metilcarbonato) de isomanida no han sido aislados hasta ahora y constituyen por consiguiente otro objeto de la invención. Entre estos nuevos compuestos, los dietilcarbonatos de dianhidrohexitales y en particular el di(etilcarbonato de isosorbida) se consideran como particularmente interesantes, dado que no sólo su preparación según el procedimiento de la invención puede realizarse en ausencia de cualquier compuesto orgánico tóxico volátil, sino que la utilización de estos derivados de dianhidrohexitales para la síntesis de polímeros presenta la ventaja de liberar en principio exclusivamente etanol, es decir un compuesto orgánico considerado como no tóxico.

40 La variante del procedimiento según la invención que conduce a la síntesis de los dietilcarbonatos de dianhidrohexitales permite así, por primera vez, considerar la síntesis de policarbonatos basados en isosorbida, o más generalmente basados en dianhidrohexitales, sin utilización ni formación de ningún compuesto tóxico, lo cual constituye un progreso considerable en comparación con los procedimientos propuestos hasta ahora.

45 Los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales preparados según la presente invención permiten además sintetizar copolímeros alternantes a base de dianhidrohexitol. Una tal síntesis no ha sido posible hasta ahora. En efecto, la síntesis de copolímeros basados en dianhidrohexitales descrita en EP 2.033.981 comprende la reacción de una mezcla de dianhidrohexitol, de un segundo compuesto dihidroxilado, alicíclico, y de un dicarbonato en presencia de un catalizador de transesterificación. Esta síntesis conduce sin embargo a la obtención de copolímeros estadísticos y no de copolímeros alternantes que tienen un reparto homogéneo de los restos co-monómeros a todo lo largo de la cadena.

50 Por consiguiente, la presente invención tiene igualmente por objeto la utilización de uno o varios de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitales preparados según el procedimiento de la invención como monómeros o comonómeros para la preparación de policarbonatos, de policarbamatos o de politiocarbonatos, con preferencia para la preparación de policarbonatos o policarbamatos alternantes.

La presente invención tiene además por objeto la utilización de uno de los compuestos según la invención o de un compuesto susceptible de ser obtenido por el procedimiento según la invención, como agente de alargamiento de cadena, agente de formación de puentes, agente de injerto y agente de reticulación de polímeros que llevan funciones laterales o terminales con hidrógeno lábil, susceptible de reaccionar con una función carbonato, es decir funciones hidroxilo, amina, tiol, éster u oxazolina.

#### Ejemplo 1: Preparación de di(metilcarbonato) de isosorbida según la invención

Se introducen en un reactor de 1,5 litros de capacidad, calentado por un baño termostático con fluido portador de calor, provisto de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de una columna de rectificación coronada por una cabeza de reflujo, 43 g de isosorbida (0,29 moles) y a continuación 1069 g de carbonato de dimetilo (= 40 equivalentes molares con relación a la isosorbida) y 123 g de carbonato de potasio. Se calienta la mezcla de reacción durante una hora a reflujo total, al cabo de cuyo tiempo la temperatura de los vapores en cabeza de la columna alcanza 64°C, antes de comenzar la eliminación del metanol formado. A continuación se mantiene el calentamiento del medio de reacción a una temperatura comprendida entre 68°C y 95°C durante 13 horas, al cabo de cuyo tiempo la temperatura de los vapores en cabeza de la columna alcanza 90°C y se estabiliza a esta temperatura (punto de ebullición del carbonato de dimetilo). Ello es la señal de que la reacción de transesterificación ha terminado y que ya no se forma más metanol. Se filtra el medio de reacción con el fin de eliminar del mismo el carbonato de potasio en suspensión. La solución clara e incolora contiene 95% de di(metilcarbonato) de isosorbida, 1% de monometilcarbonato de isosorbida y 4% de oligómeros. La misma está exenta de isosorbida sin reaccionar. Los porcentajes corresponden a repartos de superficies por análisis cromatográfico en fase gaseosa (con exclusión del disolvente, en este caso el dialquilcarbonato).

#### Ejemplo 2: Preparación de di(metilcarbonato) de isosorbida según la invención.

Se repite el Ejemplo 1 con la única diferencia de que no se utilizan 40 equivalentes, sino sólo 20 equivalentes de carbonato de dimetilo. La composición del medio de reacción obtenido después de eliminación de las partículas de catalizador se presenta en la tabla 1 más adelante.

#### Ejemplo 3: Preparación de di(metilcarbonato) de isosorbida según la invención

Se repite el Ejemplo 1 con la única diferencia de que no se utilizan 40 equivalentes, sino solamente 10 equivalentes de carbonato de dimetilo. La composición del medio de reacción obtenido después de eliminación de las partículas de catalizador se presenta en la tabla 1 más adelante.

#### Ejemplo 4: Preparación de di(etilcarbonato) de isosorbida según la invención

Se introducen en un reactor idéntico al utilizado en el Ejemplo 1, 25 g de isosorbida (0,17 moles) y a continuación 826 g de carbonato de dietilo (= 40 equivalentes molares con relación a la isosorbida) y 70 g de carbonato de potasio. Se calienta la mezcla de reacción durante una hora a reflujo total, antes de comenzar la eliminación del etanol formado. Se mantiene a continuación el calentamiento del medio de reacción a una temperatura de 126°C durante 3 horas, al cabo de cuyo tiempo la temperatura de los vapores en cabeza de la columna alcanza 126°C (punto de ebullición del carbonato de dietilo). Ello es la señal de que la reacción de transesterificación ha terminado y que ya no se forma más etanol. Se filtra el medio de reacción a fin de eliminar del mismo el carbonato de potasio en suspensión. La solución obtenida, clara e incolora, contiene 96,6% de di(etilcarbonato) de isosorbida, 0,3% de monoetilcarbonato de isosorbida y 3,1% de oligómeros. La misma está exenta de isosorbida sin reaccionar. Los porcentajes corresponden a repartos de superficies por análisis cromatográfico en fase gaseosa (con exclusión del disolvente, en este caso el dietilcarbonato).

#### Ejemplo 5: Preparación de di(etilcarbonato) de isosorbida según la invención

Se repite el Ejemplo 4 con la única diferencia de que no se utilizan 40 equivalentes, sino solamente 10 equivalentes de carbonato de dietilo. La composición del medio de reacción obtenido después de eliminación de las partículas de catalizador se presenta en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ej.	Carbonato de dialquilo	carbonato de dialquilo /isosorbida	Isosorbida	Monoalquilcarbonato de isosorbida	Dialquilcarbonato de isosorbida	Oligómeros
1	DMC	40	0 %	1 %	95 %	4 %
2	DMC	20	0 %	3 %	85 %	11 %
3	DMC	10	0 %	2 %	80 %	18 %
4	DEC	40	0 %	1 %	95 %	4 %

Ej.	Carbonato de dialquilo	carbonato de dialquilo /isosorbida	Isosorbida	Monoalquilcarbonato de isosorbida	Dialquilcarbonato de isosorbida	Oligómeros
5	DEC	10	0 %	8 %	75 %	17 %

Estos resultados demuestran que el procedimiento según la invención permite obtener, con rendimientos casi cuantitativos, di(metilcarbonato) de isosorbida y di(etilcarbonato) de isosorbida. La utilización de un gran exceso estequiométrico de carbonato de dialquilo permite obtener productos que contienen aproximadamente 95% en peso del derivado difuncional).

Un exceso estequiométrico menos importante (10 equivalentes) conduce ciertamente a fracciones no despreciables de oligocarbonatos, pero estos últimos pueden ser separados fácilmente de los dialquilcarbonatos de isosorbida por cristalización o destilación.

#### Ejemplo 6: Preparación de di(metilcarbonato) de isosorbida según la invención

Se introducen en un reactor de 20 litros de capacidad, calentado por un baño termostático con fluido portador de calor, provisto de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de una columna de rectificación coronada por una cabeza de reflujo, 430 g de isosorbida (0,29 moles) y a continuación 10,602 kg de carbonato de dimetilo (= 40 equivalentes molares con relación a la isosorbida) y 1220 g de carbonato de potasio.

Se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 90°C eliminando continuamente el metanol formado. Al cabo de 5 horas, la temperatura de los vapores en cabeza de la columna alcanza 90°C y se estabiliza a esta temperatura (punto de ebullición del carbonato de dimetilo). Ello es la señal de que la reacción de transesterificación ha terminado y que ya no se forma más metanol. Se filtra el medio de reacción a fin de eliminar del mismo el carbonato de potasio en suspensión. La solución clara e incolora contiene 95,9% de di(metilcarbonato) de isosorbida, 0,1% de monometilcarbonato de isosorbida y 4% de oligómeros. La misma está exenta de isosorbida sin reaccionar. Los porcentajes corresponden a repartos de superficies por análisis cromatográfico en fase gaseosa (con exclusión del disolvente).

#### Ejemplo 7: Purificación del di(metilcarbonato) de isosorbida obtenido según la invención

Después de evaporación del carbonato de dimetilo sin reaccionar, se destilan a un vacío extremado (< 1 milibar) 645 g del producto obtenido según el Ejemplo 6 en un evaporador de superficie rascada en configuración de recorrido corto ("short path"). La doble envoltura del evaporador se calienta a 160°C y el condensador interno se mantiene a una temperatura de aproximadamente 80°C. El producto se introduce a 70°C con un caudal másico de 180 g/h.

Se obtiene:

- un destilado en forma de un sólido blanco que contiene más de 99% en peso de di(metilcarbonato) de isosorbida y que no contiene traza alguna de oligómeros; y
- un residuo de destilación que contiene 95% en peso de oligómeros.

#### Ejemplo 8: Reversibilidad de la reacción de transesterificación según la invención

Se introducen 6,8 g de los oligómeros, correspondientes al residuo obtenido según el Ejemplo 7, en un matraz de 250 ml con 3 bocas, provisto de un agitador magnético, calentado por un calentador eléctrico de matraces y coronado por un refrigerante. Se introducen a continuación en dicho matraz de 3 bocas 173 g de carbonato de dimetilo, 19,6 g de carbonato de potasio y 3,2 g de metanol. Se mantiene el medio de reacción durante 3 horas a reflujo a la temperatura de 90°C. Después de filtración del carbonato de potasio, se obtiene una solución clara e incolora que contiene 14% de dimetilcarbonato de isosorbida, 51% de monometilcarbonato de isosorbida, 34% de isosorbida y 1% de oligómeros. Estos porcentajes provienen de un análisis por cromatografía en fase gaseosa de reparto de superficies (con exclusión del disolvente, en este caso el dietilcarbonato).

#### Ejemplo 9: Estudio de la especificidad de los catalizadores de transesterificación

Con el fin de evaluar la especificidad de los catalizadores de la reacción de transesterificación según la invención, se repite el Ejemplo 6 con la única diferencia de que se hace variar el catalizador como sigue: se utilizan 3 equivalentes de carbonato de potasio como en el Ejemplo 1, o 3 equivalentes de hidróxido de potasio o de hidróxido de litio, o bien hidrotalcita en cantidad (peso a peso) equivalente a la cantidad de isosorbida. La hidrotalcita utilizada se calcina previamente durante una noche a 500°C. Se trata de la hidrotalcita Sorbacid® 911 o Sorbacid® 944, comercializadas ambas por la sociedad SÚD-CHEMIE.



Después de la evaporación del carbonato de dimetilo, los porcentajes (en el reparto de superficie) de dimetilcarbonato de isosorbida (DMC iso), monometilcarbonato de isosorbida (MMC iso), isosorbida, oligómeros, dimetilisorbida (DMI), monometilisorbida (MMI) y metilisorbida-metilcarbonato (MI-MC) se determinan por cromatografía en fase gaseosa en reparto de superficies (con exclusión del disolvente, en este caso el dietilcarbonato).

Catalizador	DMC iso	MMC iso	Isosorbida	Oligómeros	DMI	MMI	MI-MC
LiOH	95,0	0,6	0,1	4,3	0,0	0,0	0,0
KOH	83,0	12,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96,0	0,1	0,0	3,9	0,0	0,0	0,0
Sorbacid® 911	61,4	0,7	0,0	3,0	3,3	0,0	31,6
Sorbacid® 944	73,9	2,5	0,1	8,8	0,6	0,2	13,9

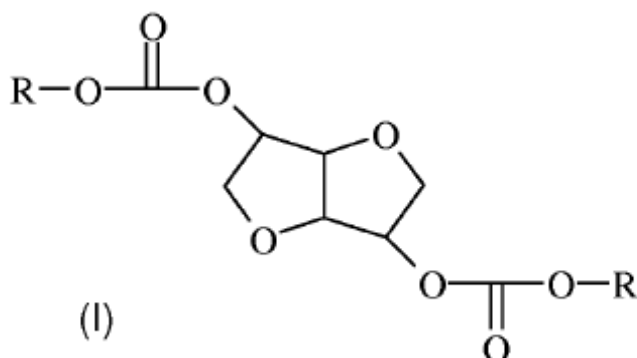
- 5 Contrariamente a las hidrotalcitas, el carbonato de potasio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de litio son catalizadores específicos de la reacción de transesterificación según la invención.

#### Ejemplo 10: Utilización de los compuestos según la invención para la preparación de un polímero

- 10 Se introducen en un reactor de 100 ml de capacidad, calentado por un baño termostático con fluido portador de calor, provisto de un sistema de agitación mecánica de paletas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción, de una tubuladura de introducción de nitrógeno, de una cabeza de destilación conectada a un condensador y un recipiente para recogida de los condensados, y de un sistema de puesta a vacío con regulación, una cantidad de 50,6 g (0,19 moles) de dimetilcarbonato de isosorbida obtenido según el Ejemplo 6, 12,3 g (0,20 moles) de etilenglicol y 0,2773 g (8,5 x 10<sup>-4</sup> moles) de carbonato de cesio. Se pone la instalación bajo un flujo de nitrógeno de 25 l/h y se calienta el medio de reacción por el fluido portador de calor. Se eleva progresivamente la temperatura efectuando escalones de 30 min a 115°C, 140°C y 165°C. El aumento de temperatura entre cada escalón se realiza en 30 minutos. En el curso de la reacción, se observa una destilación del metanol. Al final del escalón de 165°C, se pone la instalación a vacío durante una hora y 30 minutos (presión residual de 3 milibares) a fin de continuar la destilación y manteniendo la temperatura de 165°C. Después de enfriamiento del medio de reacción, se obtiene un polímero viscoso.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de di(alquil-carbonato) de dianhidrohexitol de fórmula (I)



donde cada R representa independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado, con preferencia un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, en particular un grupo metilo o etilo,

comprendiendo dicho procedimiento, en este orden, las etapas siguientes:

(a) preparación de una mezcla de reacción inicial que contiene

- al menos un dianhidrohexitol,
- al menos dos equivalentes en moles, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol presente, de al menos un carbonato de di(alquilo) de fórmula R-O-C(=O)-O-R donde R tiene el significado indicado anteriormente, y
- un catalizador de transesterificación,

(b) calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura superior o igual a la temperatura de ebullición del alcohol R-OH formado por la reacción de transesterificación, o superior o igual a la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica que forma el alcohol R-OH obtenido con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción, y como máximo igual a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, en un rector provisto de una columna de rectificación que comprende un número de platos teóricos de destilación suficiente para separar de la mezcla de reacción el alcohol obtenido, o el azeótropo que forma el mismo con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción inicial contiene de 2,1 a 100 equivalentes molares, con preferencia de 5 a 60 equivalentes molares, y en particular de 10 a 40 equivalentes molares de carbonato de dialquilo, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol presente inicialmente en el medio de reacción.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador de transesterificación se selecciona entre:

- los catalizadores ácidos,
- los carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
- los hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
- los fosfatos, hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos de metales alcalinos y alcalino-térreos,
- las sales de amonio seleccionadas entre los carbonatos, hidrogenocarbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos de amonio, y
- las aminas.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el catalizador de transesterificación se selecciona entre el ácido sulfúrico, el ácido para-toluenosulfónico, el ácido fosfórico, el carbonato de potasio, el carbonato de sodio, el carbonato de bario, el carbonato de cesio, el hidrogenocarbonato de potasio, el hidrogenocarbonato de sodio, el hidróxido de litio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de calcio, las hidrotalcitas, el fosfato de sodio, el fosfato de potasio, la piridina, la trietilamina y la diisopropilamina.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el catalizador de transesterificación se selecciona entre el carbonato de potasio, el hidróxido de potasio y el hidróxido de litio.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción inicial preparada en la etapa (a) contiene de 0,1 a 10 equivalentes molares, con preferencia de 1 a 5 equivalentes molares, y en particular de 1 a 3 equivalentes molares de catalizador de transesterificación, referidos a la cantidad de dianhidrohexitol.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el procedimiento comprende además el seguimiento del progreso de la reacción.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el calentamiento en la etapa (b) se continúa hasta un grado de progreso de la reacción al menos igual a 95%, con preferencia al menos igual a 98%, e idealmente igual a 100%, definiéndose el grado de progreso de la reacción por la fórmula siguiente:
- $$\text{Grado de progreso (en \%)} = \frac{(N_i - N_t)}{N_i} \times 100$$
- donde
- $N_t$  = número de funciones hidroxilo de dianhidrohexitol que quedan en el medio de reacción al cabo del tiempo  $t$ , y
- $N_i$  = número inicial de funciones hidroxilo del dianhidrohexitol.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el procedimiento comprende además al menos una etapa de separación del dialquilcarbonato de dianhidrohexitol obtenido, de una parte o la totalidad de los otros componentes de la mezcla de reacción.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el dianhidrohexitol es la isosorbida.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el carbonato de dialquilo es el carbonato de dietilo.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además una etapa (c) de concentración del o de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol obtenidos en la etapa (b) por evaporación del dialquilcarbonato que no ha reaccionado en el curso de dicha etapa (b).
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende además una etapa (d) de purificación del o de los dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol concentrados en la etapa (c).
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el residuo proveniente de la etapa (d) de purificación se recicla hacia la mezcla de reacción de la etapa (a).
15. Di(etilcarbonato) de dianhidrohexitol, en particular el di(etilcarbonato de isosorbida).
16. Di(metilcarbonato) de isoidida.
17. Di(metilcarbonato) de isomanida.
18. Utilización de uno de los compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 o de un compuesto susceptible de ser obtenido por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, como monómero o comonómero para la preparación de policarbonatos, de polycarbamatos o de politiocarbonatos, con preferencia para la preparación de policarbonatos o polycarbamatos alternantes.
19. Utilización de uno de los compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 o de un compuesto susceptible de ser obtenido por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, como agente de alargamiento de cadena, agente de formación de puentes, agente de injerto y agente de reticulación de polímeros que contienen funciones hidroxilo, amina, tiol, éster u oxazolona.