

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 085**

51 Int. Cl.:

**C07D 317/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015** **E 15169447 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 3098219**

54 Título: **Método para sintetizar carbonatos cíclicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.04.2018**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE y**  
**HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HÉMERY, THÉRÈSE;**  
**KINZELMANN, HANS-GEORG;**  
**SEBASTIÁN PÉREZ, ROSA MARÍA;**  
**MARQUET CORTÉS, JORGE;**  
**WANG, YONGXIA y**  
**AGUILERA CORROCHANO , JORGE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 664 085 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 sintetizar carbonatos cíclicos

5 La presente invención se refiere a un método para sintetizar ciclocarbonatos haciendo reaccionar un compuesto epoxi y dióxido de carbono a presión atmosférica y temperatura elevada en presencia de un sistema catalizador heterogéneo que comprende un haluro de metal alcalino y sílica, así como el uso de dicho sistema catalizador para la síntesis de ciclocarbonatos.

10 En la técnica anterior se conocen desde hace mucho tiempo sistemas de agentes de unión de dos componentes, particularmente con base en un componente de polioli y un componente de poliisocianato, tal como un prepolímero de poliuretano terminado en NCO. Se emplean, por ejemplo, en la industria del trabajo del metal, la industria del automóvil, la industria eléctrica, la industria del empaque o la industria de la construcción como adhesivos, sellantes, agentes de relleno o piezas fundidas. Una desventaja del componente de poliisocianato es la sensibilidad a la humedad. En consecuencia, se debe usar un empaque adecuadamente sellado para almacenar estos compuestos. Una vez abierto, los contenedores generalmente tienen que agotarse inmediata o rápidamente para evitar cualquier pérdida de calidad. Generalmente, el componente de polioli debe secarse cuidadosamente antes de mezclarlo con el componente de poliisocianato, porque de otra cosa, cualquier humedad residual puede conducir a la formación de burbujas no deseadas en la película adhesiva, que bajo ciertas circunstancias puede ser desventajoso para la aplicación final.

Una desventaja adicional para al menos algunos sistemas de agentes de unión con base en adhesivos de poliuretano de dos componentes, es la toxicidad de los isocianatos monoméricos, en particular los diisocianatos monoméricos altamente volátiles y/o fácilmente migrables, en el componente de poliisocianato. El uso de productos que contienen un alto contenido de diisocianatos altamente volátiles requiere que el usuario implemente medidas de protección costosas en el lugar de trabajo, en particular para mantener aire limpio y respirable, siendo especificados la concentración máxima legalmente permitida de materiales manipulados como gas, vapor o material en partículas en el aire en el lugar de trabajo (en Alemania, por ejemplo, mediante el "MAK-Wert-Liste der Technischen Regel TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales", actualizado anualmente). Sin embargo, los poliisocianatos monoméricos libres también pueden migrar al recubrimiento o unión adhesiva, o incluso parcialmente a los materiales recubiertos o encolados. Tales ingredientes migratorios son comúnmente llamados "migraciones" por especialistas técnicos. En contacto con la humedad, los grupos isocianato de los migrados se hacen reaccionar continuamente a grupos amino.

35 Los migrantes son altamente indeseables en la industria del empaque y particularmente en el empaque de alimentos. Por un lado, el paso de las migraciones a través del material de empaque puede conducir a la contaminación del producto empacado; por otro lado, son necesarios largos tiempos de espera antes de que el material de empaque esté "libre de migración" y pueda ser utilizado.

40 Otro efecto no deseado, que puede ser causado por la migración de diisocianatos monoméricos, es el llamado efecto anti-sellado en la producción de bolsas o bolsas de transporte de películas plásticas laminadas. Las películas plásticas laminadas frecuentemente contienen agentes deslizantes basados en amidas de ácidos grasos. Mediante la reacción de poliisocianato monomérico migrado con la amida de ácido graso y/o humedad, se forman compuestos de urea con un punto de fusión por encima de la temperatura de sellado de las películas de plástico sobre la superficie de la película. Esto conduce a la formación de una capa que contiene compuesto de urea entre las películas que se van a sellar, lo que dificulta la formación de una juntura de sellado homogénea.

Los productos alternativos basados en compuestos con grupos carbonato cíclicos, los denominados poliuretanos no isocianato o poliuretanos no isocianato híbridos, son conocidos en principio y se han descrito, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 8.118.968 y la patente de EE.UU. No. 7,232,877.

Los carbonatos cíclicos utilizados para tales productos alternativos se sintetizan actualmente bajo condiciones de alta presión (Fleischer et al., Green Chem., 2013, 15, 934-942), que tiene el inconveniente de un alto consumo de energía, requisitos de equipos especiales y altos riesgos para el personal involucrado. Cuando se usa catálisis homogénea, se necesita un tratamiento posterior a la producción para separar el catalizador del producto (Fleischer et al., *vide supra*; Roshan et al., Green Chem., 2012, 14, 2933-2940; Kihara et al., J. Org. Chem., 1993, 58, 6198-6202). La catálisis homogénea de la incorporación de dióxido de carbono en compuestos epoxi usando un yoduro de metal alcalino como catalizador se describe, por ejemplo, en el documento DE 3600602 A1. En comparación con los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos pueden separarse fácilmente y recuperarse de la mezcla de reacción después de que se complete la reacción, lo cual es deseable por consideraciones económicas, medioambientales e industriales. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos adolecen del inconveniente de que las especies catalíticas frecuentemente no están disponibles comercialmente y tienen que ser sintetizadas (Han et al., Energy Environ. Sci., 2009, 2, 1286-1292; Dai et al., Applied Catalysis A: General, 2009, 366, 2-12; Motokura et al., Green Chem., 2009, 11, 1876-1880). Métodos adicionales disponibles para la síntesis de carbonatos cíclicos incluyen los basados en el uso de haluros alcalinos soportados en carbón activado a baja presión (Andreozzi, R. et al., Chimica e l'Industria, 1985, 67, 481-483) o un sistema catalizador de celulosa/KI (Liang et al., Chemical

Communications, 2010, 47, 2131-2133) o un sistema catalizador basado en sales de fosfonio inmovilizadas sobre sílica ((Takahashi et al., Chemical Communications, 2006, no. 15, 1664-1666) o hacer reaccionar óxidos de alquileo con CO<sub>2</sub> en presencia de catalizador de soporte sólido poroso que contiene un componente de metal alcalino o alcalinotérreo (documento US 6258962 B1).

El objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar un sistema catalizador heterogéneo que supere los inconvenientes de los sistemas existentes y proporcione un método simple y efectivo para la síntesis de ciclocarbonatos siendo fácilmente separables y recuperables de la mezcla de reacción después de la finalización de la reacción. La presente invención satisface esta necesidad proporcionando un sistema catalizador heterogéneo basado en un haluro de metal alcalino seleccionado de yoduro o bromuro de metal alcalino y sílica gel como un material de soporte sólido. Sorprendentemente, se ha encontrado que usando sílica como material de soporte sólido, las tasas y los tiempos de conversión de yoduro de metal alcalino o bromuro de metal alcalino, específicamente yoduro de sodio o bromuro de litio, pueden aumentar significativamente las reacciones de síntesis de carbonato cíclico catalizadas.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para sintetizar un ciclocarbonato, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto epoxi y dióxido de carbono a presión atmosférica y una temperatura en el rango de 100 a 150°C en presencia de un sistema catalizador heterogéneo, comprendiendo el sistema catalizador (a) al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr), y (b) sílica (SiO<sub>2</sub>).

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso de un sistema catalizador heterogéneo que comprende (a) al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr), y (b) sílica (SiO<sub>2</sub> para catalizar la reacción de al menos uno compuesto epoxi con dióxido de carbono a presión atmosférica y una temperatura en el rango de 100 a 150 °C, preferiblemente de 120 a 140 °C, para formar un ciclocarbonato.

Las realizaciones preferidas se establecen en las reivindicaciones dependientes.

"Uno o más", como se usa aquí, se refiere a al menos uno y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies a las que se hace referencia. De forma similar, "al menos uno" significa uno o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. "Al menos uno", como se usa aquí en relación con cualquier componente, se refiere al número de moléculas químicamente diferentes, es decir, al número de tipos diferentes de las especies a las que se hace referencia, pero no al número total de moléculas. Por ejemplo, "al menos un compuesto epoxi" significa que se usa al menos un tipo de molécula que cae dentro de la definición de un compuesto epoxi, pero que también pueden estar presentes dos o más tipos de moléculas diferentes que caen dentro de esta definición, pero no significa que solo esté presente una molécula de dicho compuesto epoxi.

Si en la presente memoria se hace referencia a un peso molecular, esta referencia se refiere al peso molecular promedio numérico M<sub>n</sub>, si no se establece explícitamente otra cosa. El peso molecular promedio numérico M<sub>n</sub> puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con DIN 55672-1: 2007-08 con THF como eluyente. Si no se indica otra cosa, todos los pesos moleculares dados son los determinados por GPC. El peso molecular promedio ponderado M<sub>w</sub> puede determinarse mediante GPC, como se describe para M<sub>n</sub>.

Si aquí se hace referencia a una viscosidad, esta referencia se refiere a una viscosidad como se determina usando un viscosímetro Anton Paar, Physica MCT51 (sistema placa-placa: posición 0,5 mm (brecha), diámetro del huso 25 mm) a una tasa de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>.

Todos los porcentajes proporcionados aquí en relación con los métodos se refieren al % en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción o el compuesto epoxi, como se indica, si no se establece explícitamente otra cosa.

"alrededor de" o "aproximadamente" como se usa aquí en conexión con un valor numérico se refiere al valor numérico ± 10%, preferiblemente ± 5%. "Alrededor de 100 °C" se refiere por lo tanto a 100 ± 10, preferiblemente 100 ± 5 °C.

"NCO", como se usa aquí, se refiere al grupo isocianato -N=C=O.

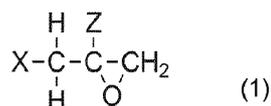
"Ciclocarbonato", como se usa aquí, se refiere a carbonatos de alquileo, es decir, compuestos que comprenden al menos un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de los inventores de que la incorporación de dióxido de carbono en epóxidos puede mejorarse significativamente con respecto a los tiempos de reacción, si se usa un catalizador de haluro de metal alcalino en combinación con sílica como un soporte sólido.

5 Los compuestos epoxi que se pueden hacer reaccionar con dióxido de carbono de acuerdo con los métodos descritos aquí generalmente comprenden al menos un grupo 1,2-epoxi terminal.

Los compuestos adecuados incluyen epóxidos alifáticos superiores, tales como hexeno, octeno, dodeceno-1-óxido, glicidol y epihalogenhidrinas de fórmula (1)

10



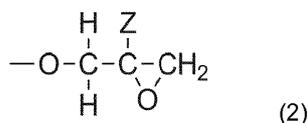
en donde Z representa hidrógeno, metilo o etilo, y X representa un átomo de halógeno o un grupo -OH. Ejemplos de tales epihalogenhidrinas incluyen epiclorhidrina, epibromhidrina, 1,2-epoxi-2-metil-3-cloropropano y 1,2-epoxi-2-etil-3-cloropropano.

15

Compuestos epoxi adicionales que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos epoxi que tienen al menos un grupo epoxi terminal, preferiblemente compuestos epoxi que tienen al menos un grupo glicidiléter o glicidiléster sustituido o no sustituido así como compuestos poliinsaturados epoxilados y grupo amida o uretano que contiene epóxidos.

20

Se prefieren los compuestos epoxi que comprenden al menos un grupo glicidiléter sustituido o no sustituido de fórmula (2)



25

en donde Z representa hidrógeno, metilo o etilo. Ejemplos de tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, glicidil y poliglicidil éteres de fenol o fenoles polihídricos, que tienen uno o más anillos aromáticos, y novolacs, y poliglicidil éteres de polioles, incluyendo los que pueden obtenerse mediante la adición de fenoles polihídricos, que comprenden uno o más anillos aromáticos, a óxidos de alquileo que tienen 2-4 átomos de carbono. Los fenoles útiles incluyen fenol, diferentes cresoles, resorcina, hidroquinona, pirogalol, floroglucina, 1,5-, 2,7-, 2,6-dihidronafteno, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol A y F, respectivamente) y 2,4'-dihidroxidifenilmetano. Los polioles que se pueden hacer reaccionar a éteres de glicidilo incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol, glicerol, trimetiletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar o mezclas de dos o más de los mismos. Polioles adicionales que pueden hacerse reaccionar a éteres de glicidilo incluyen, pero no se limitan a, poliéter polioles, que pueden obtenerse por reacción de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo tienen preferiblemente 2 a 4 átomos de C. Los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)metano o 2,4'-dihidroxidifenilmetano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de dos o más de los mismos son, por ejemplo, adecuados.

30

35

40

También son adicionalmente adecuados los productos de reacción de alcoholes polifuncionales, tales como glicerol, trimetiletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcar, o mezclas de dos o más de ellos, con los óxidos de alquileo establecidos para formar poliéter polioles. Polioles adicionales que pueden usarse para los fines de la invención se obtienen por polimerización de tetrahydrofurano (poli-THF). Los polioles preferidos son homo o copolímeros de polialquilenglicol, preferiblemente homo o copolímeros de polipropilenglicol, homo o copolímeros de polietilenglicol, homo o copolímeros de politetrametilenglicol, o copolímeros de bloque de polipropilenglicol/polietilenglicol. Los polioles particularmente preferidos son polipropilenglicol, polietilenglicol y butilenglicol, tales como 1,4-butanodiol.

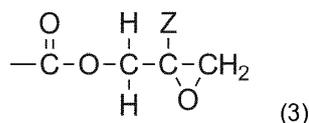
45

50

También son adecuadas las resinas epoxi (plastificadas) con grupos epoxi terminales, que se pueden obtener haciendo reaccionar parcialmente el grupo epoxi de resinas epoxi que comprenden al menos dos grupos epoxi con sustancias que contienen grupos -OH y/o COOH, tales como alcoholes polihídricos, incluyendo los polioles descritos más arriba, ácidos policarboxílicos o poliésteres que contienen grupos hidroxilo o carboxilo.

55

Compuestos epoxi adecuados adicionales incluyen glicidil éteres de ácidos carboxílicos saturados o etilénicamente insaturados con al menos un grupo glicidiléster sustituido o no sustituido de fórmula (3)



5 en donde Z representa hidrógeno, metilo o etilo. Los ácidos son ácidos mono o policarboxílicos saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido adípico, los diferentes ácidos ftálicos, ácido tetra- y hexahidroftálico y similares.

También se incluyen resinas epoxi obtenidas por copolimerización de éster de ácido glicidimetacrílico con otros monómeros copolimerizables, tales como estireno y ésteres de ácido (met)acrílico.

10 Además, los compuestos epoxi incluyen también epóxidos que contienen grupos amida o uretano, tales como isocianato de triglicidilo, diisocianato de hexametileno protegido con glicidol o poliuretanos terminados en NCO protegidos con glicidol.

15 En diversas realizaciones, el compuesto epoxi es un compuesto epoxi multifuncional, es decir, comprende al menos dos grupos epoxi, típicamente grupos epoxi terminales. En diversas realizaciones, el compuesto epoxi es un compuesto bifuncional, es decir, comprende dos grupos epoxi, preferiblemente grupos epoxi terminales. Se prefieren éteres de glicidilo de un poliol, en particular un diol, tal como 1,4-butanodiol, o un polialquilenglicol, tal como polietilenglicol o polipropilenglicol. Particularmente preferidos son diglicidil éteres de polietileno, polipropileno y dioles, tales como 1,4-butanodiol.

20 En diversas realizaciones, el compuesto epoxi es una resina epoxi alifática, en particular un éter poliglicidílico de un poliol alifático, tal como los listados anteriormente.

25 En diversas realizaciones, los compuestos epoxi tienen un peso molecular  $M_n$  de 100 a 1000 g/mol, preferiblemente de 200 a 800 g/mol, en particular de 400 a 600 g/mol. Tales compuestos incluyen diglicidil éteres de polietilenglicol y polipropilenglicol con 2 a 10 unidades monoméricas.

30 Los compuestos epoxi descritos anteriormente pueden usarse individualmente o en combinación. Se prefiere que los compuestos epoxi sean resinas epoxi líquidas. "Líquido", como se usa en este contexto, significa que las resinas epoxi son líquidas a la temperatura de reacción, es decir, temperaturas de 100 °C o más, y a presión atmosférica. En realizaciones preferidas, los compuestos epoxi usados son líquidos a una temperatura de aproximadamente 50°C, más preferiblemente a aproximadamente temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 20°C. Las resinas epoxi líquidas tienen preferiblemente una viscosidad de menos de 110 mPas a 25 °C y presión atmosférica. En los métodos descritos, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 °C, preferiblemente a una temperatura en el rango de aproximadamente 130 a aproximadamente 140 °C. Los métodos descritos se llevan a cabo a presión atmosférica, típicamente bajo una atmósfera de dióxido de carbono que proporciona el dióxido de carbono para la reacción con el epóxido. El dióxido de carbono se puede enjuagar en el recipiente de reacción, por ejemplo continuamente, y se puede proporcionar por sublimación de hielo seco o de un recipiente presurizado.

40 El dióxido de carbono se puede suministrar directamente al compuesto epoxi líquido, por ejemplo, mediante el uso de un tubo de entrada, típicamente mientras se agita la resina líquida, o simplemente se puede enjuagar dentro del recipiente de reacción. Para aumentar el contacto entre el epóxido y el dióxido de carbono, el epóxido preferiblemente está en forma líquida y se agita, preferiblemente se revuelve. Si el epóxido no es líquido a la temperatura de reacción, se puede usar un disolvente adecuado para disolver el epóxido. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, tolueno, xileno, diversos hidrocarburos y mezclas de los mismos, dioxano, tetrahidrofurano y otros disolventes que son inertes frente al compuesto epoxi.

50 El sistema catalizador heterogéneo comprende al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr). Particularmente preferidos son yoduro de sodio, yoduro de potasio y yoduro de litio.

55 Los haluros de metal alcalino se combinan con un material de soporte sólido, a saber, sílica ( $\text{SiO}_2$ ), preferiblemente sílica gel. La sílica está, en diversas realizaciones, en forma de partículas y comprende partículas de un diámetro medio en el rango de 20 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 35 a 70  $\mu\text{m}$ . "Diámetro medio", se refiere a la media aritmética de los diámetros de partícula, con las partículas de forma aproximadamente esférica, y se determina de acuerdo con ISO 13320: 2009. En realizaciones preferidas, las partículas de sílica utilizadas no contienen cantidades significativas de partículas con un diámetro medio  $<10 \mu\text{m}$ , es decir, no más de 10%, preferiblemente no más de 5% de las partículas tienen diámetros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Generalmente se prefiere usar sílica con un área superficial alta, preferiblemente un área superficial de más de 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente aproximadamente 500  $\text{m}^2/\text{g}$  o

más, según se determina por adsorción de N<sub>2</sub> y se describe por C. Ting, et al. (C. Ting et al., Chinese Journal of Catalysis, 2012, 3, 416).

En los métodos de acuerdo con la invención, el sistema catalizador heterogéneo preferiblemente comprende respecto al compuesto epoxi del 0,5 al 5% en peso, preferiblemente del 1,5 al 2,5% en peso, del haluro de metal alcalino. De manera similar, en diversas realizaciones, el sistema catalizador comprende de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,5% en peso, de la sílica con relación a la cantidad del compuesto epoxi. El haluro de metal alcalino y la sílica se usan preferiblemente en una relación en peso de 2:1 a 1:2, preferiblemente aproximadamente 1:1.

La reacción se lleva a cabo típicamente durante un período de tiempo entre aproximadamente 30 minutos y 24 horas hasta que se completa la conversión. La conversión del epóxido se puede monitorizar mediante <sup>1</sup>H-RMN o espectroscopía de IR.

La invención también está dirigida al uso de un sistema catalizador heterogéneo que comprende (a) al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr) y (b) sílica (SiO<sub>2</sub>) para catalizar la reacción de al menos un compuesto epoxi con dióxido de carbono a presión atmosférica y a una temperatura en el rango de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 °C, preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 140 °C, para formar un ciclocarbonato.

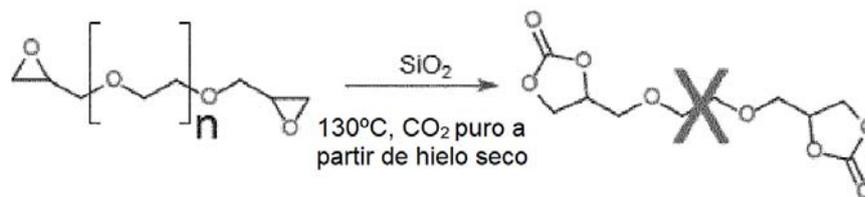
Todas las realizaciones divulgadas aquí en relación con los procedimientos y métodos descritos son igualmente aplicables a los usos reivindicados y viceversa.

Los ciclocarbonatos sintetizados de acuerdo con los métodos descritos aquí pueden usarse en diversas aplicaciones y formulaciones, todas las cuales son conocidas por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, las formulaciones y usos descritos en la patente de EE.UU. No. 8,118,968.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

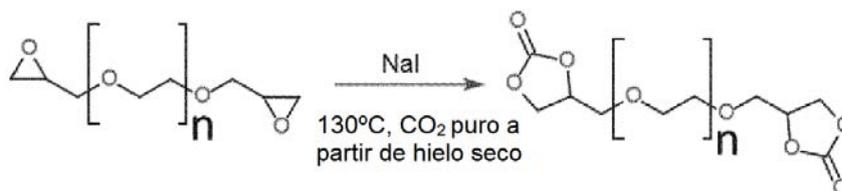
#### Ejemplo comparativo 1: Reacción entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE) y SiO<sub>2</sub>



Se agitaron diglicidílico de polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE, 1 g, M<sub>n</sub> = 500 g/mol) y SiO<sub>2</sub> (20 mg, malla 60 de sílica gel) en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con el ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

No se observó carbonato cíclico por medio de <sup>1</sup>H-RMN o espectroscopía de IR después de 4 h. Solamente los productos de hidrólisis de los epóxidos se detectaron después de 8 h.

#### Ejemplo comparativo 2: Reacción entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE) y NaI

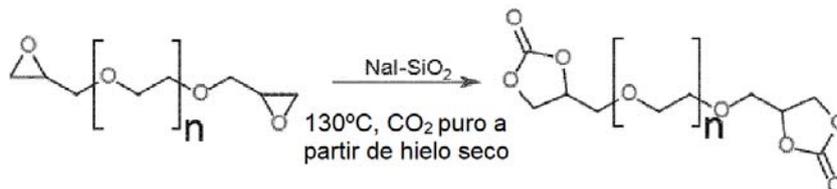


Se agitaron polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE, 1 g, M<sub>n</sub> = 500 g/mol) y NaI (20 mg) en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 4 h por medio de <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

Ejemplo 3: Reacción entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE), SiO<sub>2</sub> y NaI

5



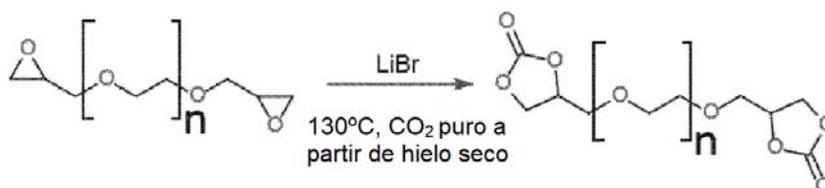
Se agitó polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE, 1 g, M<sub>n</sub> = 500 g/mol), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y NaI (20 mg) en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con el ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

10

Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 2 horas mediante <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

Ejemplo comparativo 4: Reacción entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE) y LiBr

15



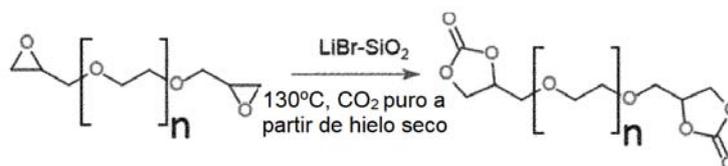
Se agitaron polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE, 1 g, M<sub>n</sub> = 500 g/mol) y LiBr (20 mg) en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

20

Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 2 horas mediante <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

25

Ejemplo 5: Reacción entre polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE), SiO<sub>2</sub> y LiBr



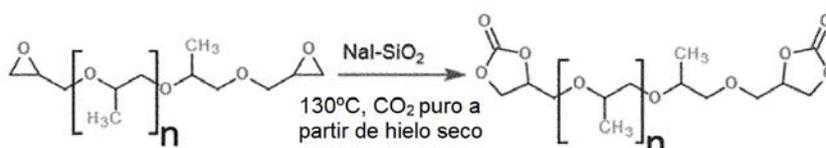
Se agitó polietilenglicol diglicidil éter (PEGDE, 1 g, M<sub>n</sub> = 500 g/mol), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y LiBr (20 mg) en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con el ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

30

Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 1 h por medio de <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

35

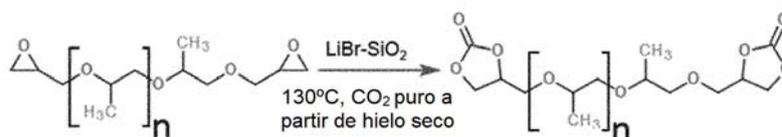
Ejemplo 6: Reacción entre D.E.R.<sup>TM</sup> 736, SiO<sub>2</sub> y NaI



DER™ 736 de The Dow Chemical Company (1g), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y NaI (20 mg) se agitaron en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo presión atmosférica de CO<sub>2</sub> (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos dióxido de carbono) a 130 °C.

- 5 Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 8 h por medio de <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

Ejemplo 7: Reacción entre D.E.R.™ 736, SiO<sub>2</sub> y LiBr



- 10 DER™ 736 (1g), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y LiBr (20 mg) se agitaron en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) en 130 °C.

- 15 Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 6 horas mediante <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. Se detectaron algunos productos secundarios derivados de la degradación de unidades estructurales epóxido se detectaron.

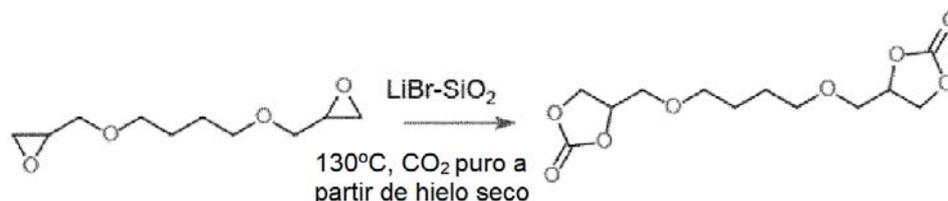
Ejemplo 8: Reacción entre 1,4-butanodiol diglicidil éter, SiO<sub>2</sub> y NaI



- 20 1,4-butanodiol diglicidil éter (1 g), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y NaI (20 mg) se agitaron en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

- 25 Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 2 horas mediante <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. No se observaron productos secundarios.

Ejemplo 9: Reacción entre 1,4-butanodiol diglicidil éter, SiO<sub>2</sub> y LiBr



- 30 1,4-butanodiol diglicidil éter (1 g), SiO<sub>2</sub> (20 mg) y LiBr (20 mg) se agitaron en un matraz de fondo redondo de vidrio bajo CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (el aire dentro del matraz se desplazó por CO<sub>2</sub> con la ayuda de globos llenos de dióxido de carbono) a 130 °C.

- 35 Se observó una conversión del 100% en el carbonato cíclico correspondiente después de 2 h mediante <sup>1</sup>H-RMN y espectroscopía de IR. Se detectaron algunos productos secundarios derivados de la degradación de unidades estructurales epóxido.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para sintetizar un ciclocarbonato, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto epoxi y dióxido de carbono a presión atmosférica y una temperatura en el rango de 100 a 150°C en presencia de un sistema catalizador heterogéneo, comprendiendo el sistema catalizador (a) a al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino y (b) sílica (SiO<sub>2</sub>)
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un haluro de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr).
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un compuesto epoxi
- (a) es una resina epoxi multifuncional; y/o
- (b) es una resina epoxi líquida, que tiene preferiblemente una viscosidad de menos de 110 mPas a 25 °C; y/o
- (c) es una resina epoxi alifática; y/o
- 20 (d) tiene un peso molecular de 200 a 1000 g/mol, preferiblemente de 400 a 600 g/mol.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en donde la temperatura está en el rango de 120 a 140°C.
- 25 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el dióxido de carbono se proporciona en forma de gas de dióxido de carbono y la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de dióxido de carbono.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el gas de dióxido de carbono es proporcionado por hielo seco.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el sistema catalizador heterogéneo comprende respecto al compuesto epoxi de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,5% en peso, del haluro de metal alcalino y de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,5% en peso, de la sílica.
- 35 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sílica se proporciona en forma de partículas de sílica gel, preferiblemente partículas que tienen un diámetro medio de 35 a 70 µm.
- 40 9. Uso de un sistema catalizador heterogéneo que comprende (a) al menos un haluro de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en yoduros de metal alcalino y bromuros de metal alcalino y (b) sílica (SiO<sub>2</sub>) para catalizar la reacción de al menos un compuesto epoxi con dióxido de carbono a presión atmosférica y una temperatura en el rango de 100 a 150 °C, preferiblemente de 120 a 140 °C, para formar un ciclocarbonato.
- 45 10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde al menos un haluro de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en yoduro de litio (LiI), yoduro de sodio (NaI), yoduro de potasio (KI), bromuro de litio (LiBr), bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr).