

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 979**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/00** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/JP2013/082584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14088029**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13860942 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2930165**

54 Título: **Método para producir compuesto de carbonato**

30 Prioridad:

**06.12.2012 JP 2012267084**

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

**24.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OKAMOTO, HIDEKAZU;  
FUJIMORI, ATSUSHI y  
OKAZOE, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 664 979 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 compuesto de carbonato

5 La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de carbonato.

Como procesos para producir un compuesto de carbonato que no usa fosgeno que tiene toxicidad, se conocen los siguientes procesos.

10 (1) Un proceso para producir un carbonato cíclico haciendo reaccionar dióxido de carbono gaseoso con un óxido de alqueno en presencia de un catalizador (véase, por ejemplo, el Documento de patente 1).

(2) Un proceso para producir mediante una reacción de intercambio de éster de un carbonato cíclico o carbonato de dimetilo con un alcohol en presencia de un catalizador de reacción de intercambio de éster (véase, por ejemplo, Documento no de patente 1).

15 (3) Un proceso para producir haciendo reaccionar cloroformiato de metilo con un alcohol (véase, por ejemplo, documento de patente 2).

(4) Un proceso para producir mediante la reacción de hexacloroacetona con un alcohol.

20 Sin embargo, el proceso (1) implica problemas de que solo se pueden producir carbonatos cíclicos y varios carbonatos no se pueden producir selectivamente.

El proceso (2) implica problemas ya que, puesto que es una reacción de equilibrio, se debe usar un gran exceso de un alcohol para mejorar el rendimiento del producto objetivo; es difícil separar y eliminar un compuesto de carbonato asimétrico producido como subproducto; y similares.

25 El proceso (3) implica problemas de que las instalaciones de producción se corroen con el cloruro de hidrógeno producido como subproducto; y similares.

Como proceso (4), por ejemplo, se han divulgado los siguientes procesos.

30 (4-1) Un proceso de reacción de un compuesto diol vecino (propilenglicol, etc.) con hexacloroacetona en presencia de un catalizador base (una sal de una base fuerte con un ácido débil) para obtener un carbonato de alqueno cíclico y cloroformo (Documento de patente 3).

35 (4-2) Un proceso de reacción de un compuesto de diol vecino (propilenglicol, etc.) con hexacloroacetona en presencia de un catalizador de hidrosilicato de metal del Grupo 2 o 3 para obtener un carbonato de alqueno cíclico y cloroformo (Documento de patente 4).

(4-3) Un proceso de reacción de hexacloroacetona con un compuesto que tiene un grupo OH en presencia de un catalizador de sal de halógeno para obtener un compuesto que tiene un enlace carbonato (Documento de patente 5).

40 (4-4) Un proceso de reacción de hexacloroacetona con un compuesto que contiene flúor que tiene un grupo OH para obtener un compuesto que contiene flúor que tiene un enlace carbonato (Documento de patente 6).

45 En los procesos (4-1) y (4-2), se ha obtenido un compuesto de carbonato cíclico mediante la reacción de hexacloroacetona con un compuesto de diol vecino en presencia de un catalizador. Sin embargo, de acuerdo con la investigación realizada por los presentes inventores, se espera que la aplicación directa a las reacciones de hexacloroacetona con otros dioles y monoles pueda ser difícil debido a que la velocidad de reacción de formación de carbonato por ciclación intramolecular es muy alta en el caso de un compuesto de diol que tiene grupos OH adyacentes en una posición vecina.

50 Además, en los procesos (4-1) y (4-2), el cloroformo (disolvente no polar) formado por la reacción de hexacloroacetona con el compuesto de diol vecino disminuye la solubilidad del catalizador en los sustratos para disminuir el rendimiento del compuesto objetivo, de modo que es necesario eliminar el cloroformo por destilación durante la reacción de hexacloroacetona con el compuesto diol vecino. Sin embargo, para eliminar el cloroformo por destilación simultáneamente con la reacción, se hace necesaria una instalación especializada, que es desventajosa desde el punto de vista industrial.

60 Además, en el proceso (4-1), se describe que un éter corona es eficaz como catalizador de transferencia de fase y se puede usar un éter de glicol no cíclico u otro éter como disolvente inerte. Sin embargo, un éter corona tiene toxicidad y es caro, que es desventajoso desde el punto de vista industrial. Además, en el caso de usar un disolvente, es necesario separar el disolvente de la mezcla de reacción después de la reacción, lo que es desventajoso desde el punto de vista industrial.

65 También en los procesos (4-3) y (4-4), por la razón mencionada anteriormente, es necesario eliminar el cloroformo por destilación durante la reacción de hexacloroacetona con el compuesto que tiene un grupo OH. Sin embargo, el caso de eliminar el cloroformo por destilación implica los siguientes problemas.

- Para eliminar el cloroformo por destilación simultáneamente con la reacción, se hace necesaria una instalación especializada, que es industrialmente desventajosa.
- En el caso en el que el compuesto que tiene un grupo OH forma un azeótropo con cloroformo, el compuesto que tiene un grupo OH como materia prima también se separa por destilación.

5

Documento de patente 1: JP-A-H07-206847

Documento de patente 2: JP-A-S60-197639

10 Documento de patente 3: Patente de EE.UU. n.º 4.353.831

Documento de patente 4: Patente rusa n.º 2.309.935

15 Documento de patente 5: documento WO2009/072501 (documento EP 2218709)

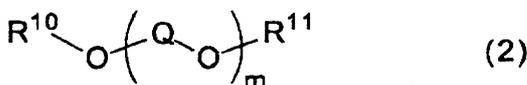
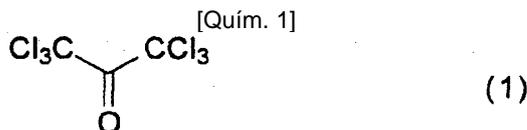
Documento de patente 6: documento WO2009/072502 (documento EP 2218708)

Documento no de patente 1: Journal of Catalysis, 2006, vol. 241, n.º 1, p. 34-44

20 La presente invención proporciona un nuevo proceso de producción capaz de producir selectivamente sin restricción varios tipos de compuestos de carbonato con altos rendimientos sin usar compuestos tóxicos tales como fosgeno y un éter corona, sin producir gases corrosivos tales como cloruro de hidrógeno como subproducto, y sin necesidad de eliminar el cloroformo como subproducto por destilación.

25 El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con la presente invención es un proceso que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con un compuesto que tiene un grupo OH en presencia de una sal metálica y de 0,2 a 4,0 mol de un compuesto representado por la siguiente fórmula (2) por mol de la sal metálica para obtener un compuesto que tiene un enlace de carbonato.

30



35

En este caso, m es un número entero de 1 a 10; Q es un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno del grupo alquileo están sustituidos por un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o por un grupo alquilo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y con un átomo de oxígeno etéreo entre el átomo de carbono-átomo de carbono, y Q en el caso donde m es 2 o más puede ser el mismo grupo o un grupo diferente; y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

40

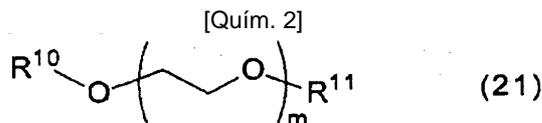
En el método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con la presente invención, el cloroformo producido por la reacción no se elimina por destilación durante la reacción del compuesto representado por la fórmula (1) con el compuesto que tiene un grupo OH.

45

La sal metálica es preferiblemente al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.

50

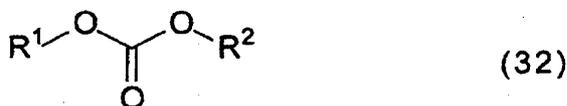
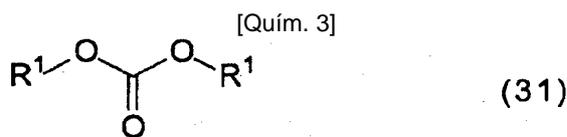
El compuesto representado por la fórmula (2) anterior es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (21).



55

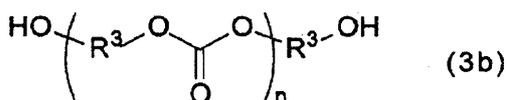
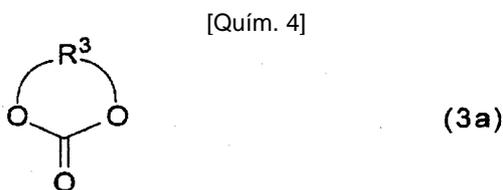
En este caso, m es un número entero de 2 a 6, y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

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



5 En este caso, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno un grupo hidrocarbonado alifático monovalente y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son el mismo grupo.

10 El compuesto que tiene un enlace carbonato también es preferiblemente un compuesto de carbonato cíclico representado por la siguiente fórmula (3a), o un compuesto de carbonato en forma de cadena representada por la siguiente fórmula (3b).



15 En este caso, R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente y n representa un número entero de 1 a 1000.

20 El compuesto que tiene un grupo OH en el caso de un compuesto que tiene un grupo OH es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, alcohol terciario, 3-oxa-1-butanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol, 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutanol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol, 2,2-difluoro-2-(1,1, 2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etanol, 2,2-difluoro-2-(tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etoxi) etanol, 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propoxi)-1-propanol, y 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi)-1-propanol, y es más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol y 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol.

30 El compuesto que tiene un grupo OH en el caso de un compuesto que tiene dos grupos OH es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-oxa-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol y 1,4-butanodiol.

35 Según el proceso para producir un compuesto de carbonato de la presente invención, se pueden producir selectivamente sin restricción diversos tipos de compuestos de carbonato con altos rendimientos sin usar compuestos tóxicos tales como fosgeno y un éter corona, sin producir gases corrosivos tales como cloruro de hidrógeno como subproducto, y sin necesidad de eliminar el cloroformo como subproducto por destilación. Además, aparte de los carbonatos cíclicos, se pueden producir fácilmente oligómeros o polímeros de carbonatos que tienen un grupo funcional reactivo en el extremo.

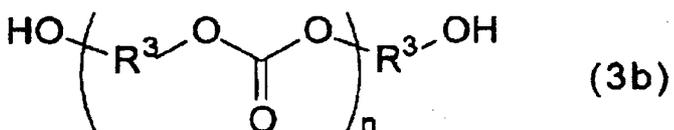
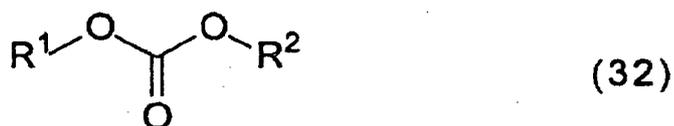
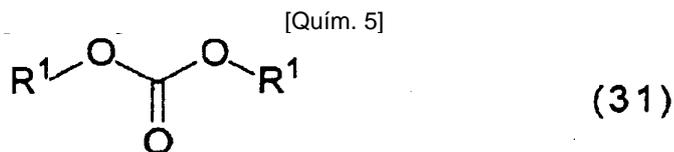
40 En la presente memoria descriptiva, el compuesto representado por la fórmula (1) se denomina compuesto (1). Los compuestos representados por las otras fórmulas también se denominan de manera similar.

<Compuestos de carbonato>

45 Los compuestos de carbonato obtenidos mediante el proceso de producción de la presente invención son compuestos que tienen un enlace carbonato [-O-C(=O)-O-].

Los compuestos de carbonato incluyen el compuesto (31), compuesto (32), compuesto (3a), compuesto (3b) y compuestos de carbonato ramificado que tienen más de dos grupos OH terminales (denominados en lo sucesivo

compuestos de carbonato ramificados).



5 (Compuesto (31))

R<sup>1</sup> representa un grupo hidrocarbonado alifático monovalente. R<sup>1</sup> en los lados izquierdo y derecho son el mismo grupo.

10 El grupo hidrocarbonado alifático monovalente puede tener un átomo de oxígeno etéreo.

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

15 R<sup>1</sup> puede tener un sustituyente. El sustituyente es preferiblemente un átomo de halógeno en vista de la utilidad del compuesto (31).

20 El grupo hidrocarbonado alifático monovalente es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 9 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En vista de la utilidad del compuesto (31), es más preferido al menos uno seleccionado de grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo terc-butilo, grupo 3-oxa-n-butilo, grupo 2,2,2-trifluoroetilo, grupo 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, grupo 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, grupo 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoroetilo, grupo 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo, grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo, grupo 2,2-difluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etilo, grupo 2,2-difluoro-2-(tetrafluoro-2-(tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etilo, grupo 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propoxi) propilo, y grupo 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propilo.

(Compuesto (32))

30 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno un grupo hidrocarbonado alifático monovalente. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son el mismo grupo.

El grupo hidrocarbonado alifático monovalente puede tener un átomo de oxígeno etéreo.

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

35 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden tener un sustituyente. El sustituyente es preferiblemente un átomo de halógeno en vista de la utilidad del compuesto (32).

El grupo hidrocarbonado alifático monovalente es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 9 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En vista de la utilidad del compuesto (32), es más preferido al menos uno seleccionado del grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo terc-butilo, grupo 3-oxa-n-butilo, grupo 2,2,2-trifluoroetilo, grupo 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, grupo 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, grupo 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoroetilo, grupo 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo, grupo 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo, grupo 2,2-difluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etilo, grupo 2,2-difluoro-2-(tetrafluoro-2-(tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etoxi) etilo, grupo 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propoxi) propilo, y grupo 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propilo.

Se sabe que el compuesto asimétrico (32) tiene un punto de fusión más bajo que el del compuesto simétrico (31) y se predice que será superior en el caso en que se use como disolvente o similar.

(Compuesto (3a))

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

$R^3$  representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente.

El grupo hidrocarbonado alifático divalente puede tener un átomo de oxígeno etéreo.

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

$R^3$  puede tener un sustituyente. El sustituyente es preferiblemente un átomo de halógeno en vista de la utilidad del compuesto (3a).

$R^3$  es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1 a 15 átomos de carbono y, en vista de la utilidad del compuesto (3a), más preferiblemente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ , o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

El compuesto (3a) es preferiblemente carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,3-propileno o carbonato de 1,2-butileno.

(Compuesto (3b))

El compuesto (3b) es un oligómero o polímero que tiene grupos OH que es un grupo reactivo en el extremo.

$R^3$  representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente. En el caso en que haya presentes una pluralidad de  $R^3$  en el compuesto (3b), los  $R^3$  pueden ser de un solo tipo o pueden ser dos o más tipos.

El grupo hidrocarbonado alifático divalente puede tener un átomo de oxígeno etéreo.

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

$R^3$  puede tener un sustituyente. El sustituyente es preferiblemente un átomo de halógeno en vista de la utilidad del compuesto (3b).

$R^3$  es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1 a 15 átomos de carbono, que puede tener un átomo de oxígeno etéreo y, en vista de la utilidad del compuesto (3b), más preferiblemente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-$  (donde x es un número entero de 1 a 4), dipropilenglicol o tripropilenglicol.

n representa un número entero de 1 a 1000 y es preferiblemente un número entero de 5 a 100 y más preferiblemente un número entero de 10 a 50. Curiosamente, como producto de reacción, el compuesto (3b) se obtiene generalmente como una mezcla de compuestos que tienen diferentes números n.

El compuesto (3b) incluye poli (1,3-propilencarbonato), poli (1,4-butilencarbonato), poli (3-metil-1,5-pentilencarbonato), poli (3-oxa-1,5-pentilencarbonato), poli (1,6-hexilencarbonato),  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ ,  $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_z-(\text{CO})-\text{O}-$  (donde z es 2 o 3), y copolímeros que tienen estas unidades repetitivas.

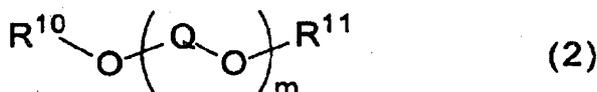
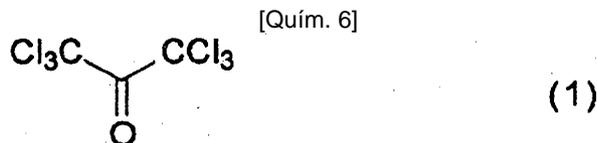
(Compuesto de carbonato ramificado)

El compuesto de carbonato ramificado incluye oligómeros ramificados y polímeros ramificados, cada uno que tiene más de dos grupos OH terminales. En este caso, el compuesto de carbonato ramificado que tiene más de dos grupos OH terminales incluye aquellos que tienen cada uno tres o más grupos OH terminales y mezclas de aquellos que tienen cada uno dos grupos OH terminales y aquellos que tienen cada uno tres o más grupos OH terminales. En

el caso de las mezclas, "más de dos" indica un valor promedio, por ejemplo, 2,05, 2,1 o similar.

<Proceso para producir compuesto de carbonato>

- 5 El método para producir un compuesto de carbonato de la presente invención es un proceso para obtener un compuesto de carbonato haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene un grupo OH en presencia de una sal metálica y el compuesto (2).



10 (Compuesto (1))

El compuesto (1) es hexacloroacetona.

- 15 La hexacloroacetona se puede producir mediante los procesos de cloración de acetona como se describe en las patentes JP-B-S60-52741 y JP-B-S61-16255.

(Compuesto (2))

- 20 El compuesto (2) puede mejorar la afinidad de la sal metálica que es un catalizador con el compuesto (1) que es una materia prima, con el compuesto que tiene un grupo OH y cloroformo como subproducto; y también puede promover la reacción del compuesto (1) con el compuesto que tiene un grupo OH aumentando el grado de disociación de la sal metálica en el compuesto que tiene un grupo OH y cloroformo. Particularmente, tiene un notable efecto estimulador de la reacción en un disolvente aprótico tal como cloroformo como subproducto y por lo tanto exhibe un gran efecto en la última etapa de reacción en la que disminuye la concentración del compuesto que tiene un grupo OH como materia prima y aumenta la concentración de cloroformo como subproducto.

m es un número entero de 1 a 10.

- 30 m varía dependiendo del tipo de sal metálica utilizada pero, desde el punto de vista de la capacidad de coordinación efectiva, es un número entero preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 2 a 5, y más preferiblemente de 2 a 4.

- 35 Q es un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno del grupo alquileo están sustituidos por un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 grupos alquilo o por un grupo alquilo que tiene de 2 a 5 carbonos átomos y que tiene un átomo de oxígeno etéreo entre átomo de carbono-átomo de carbono.

- 40 Q en el caso en que m es 2 o más puede ser el mismo grupo o un grupo diferente.

Desde el punto de vista del impedimento estérico en el momento de incluir la sal metálica mediante coordinación por el átomo de oxígeno y la versatilidad industrial, Q es preferiblemente un grupo alquileo lineal, más preferiblemente un grupo alquileo lineal que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y en particular preferiblemente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

- 45 R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

Desde el punto de vista del impedimento estérico en el momento de incluir la sal metálica mediante coordinación del átomo de oxígeno y la versatilidad industrial, de manera similar, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo, y en particular preferiblemente un grupo metilo.

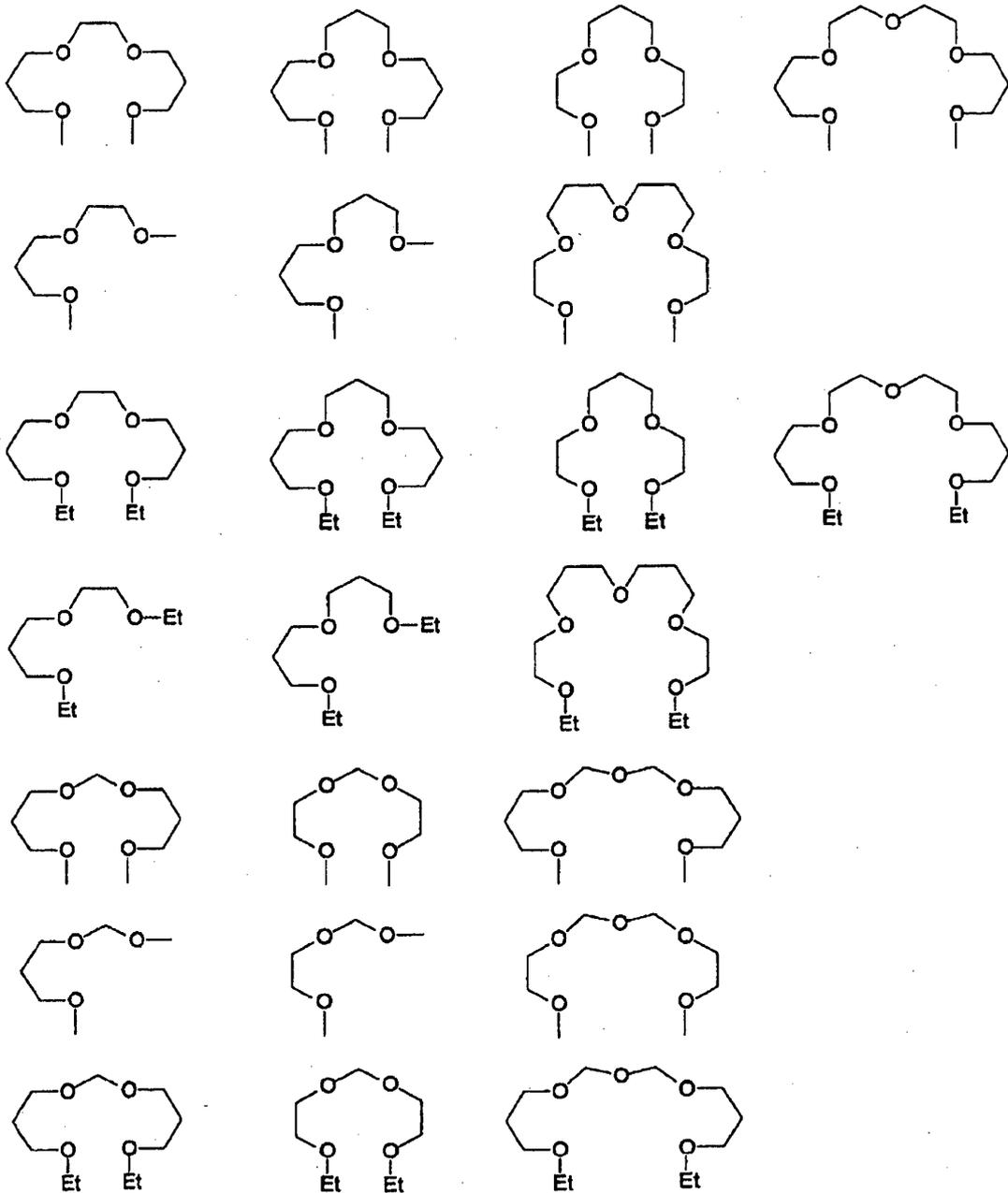
- 50 Los compuestos (2) en los que Q es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- en la fórmula (2) incluyen 1,2-dimetoxietano [m = 1, monoglima], diglima [m = 2], triglima [m = 3], tetraglima [m = 4], pentaglima [m = 5], hexaglima [m = 6], 1,2-dietoxietano, dietilenglicol-dietiléter, dietilenglicol-di-n-propiléter, dietilenglicol-di-iso-propiléter, dietilenglicol-di-n-butiléter, trietilenglicol-dietiléter, trietilenglicol-di-n-propiléter, trietilenglicol-di-iso-propiléter, trietilenglicol-di-n-butiléter, tetraetilenglicol-dietiléter, tetraetilenglicol-di-n-propiléter, tetraetilenglicol-di-iso-propiléter, tetraetilenglicol-di-n-butiléter, pentaetilenglicol-dietiléter, pentaetilenglicol-di-n-propiléter, pentaetilenglicol-di-iso-propiléter, pentaetilenglicol-di-n-butiléter, hexaetilenglicol-dietiléter, hexaetilenglicol-di-n-propiléter, hexaetilenglicol-di-iso-

propiléter, hexaetilenglicol-di-n-butil-éter, y similares.

Los compuestos en los que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son un grupo metilo o un grupo etilo y m es un número entero de 2 a 4, incluido el caso en el que Q es un grupo distinto de  $-CH_2CH_2-$  en la fórmula (2) incluyen compuestos representados por las siguientes fórmulas, siempre que Et represente un grupo etilo.

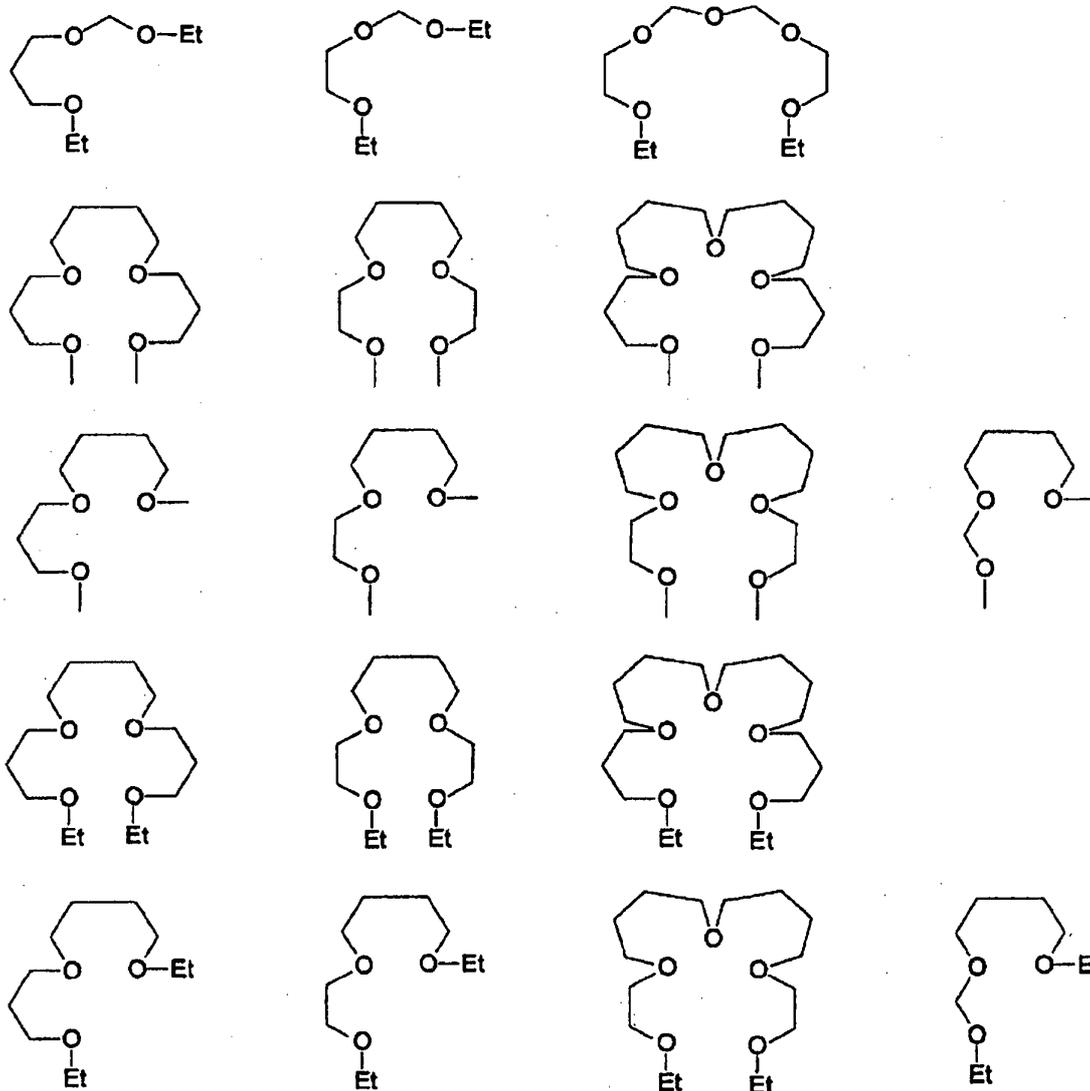
5

[Quím. 7]



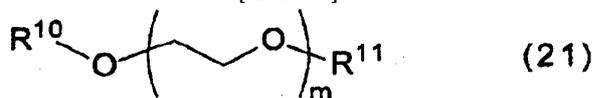
10

[Quím. 8]



- 5 Desde el punto de vista del impedimento estérico en el momento de incluir la sal metálica mediante coordinación por el átomo de oxígeno y la versatilidad industrial, el compuesto (2) es preferiblemente el compuesto (21).

[Quím. 9]



- 10 El compuesto (21) es preferiblemente monoglíma, diglíma, triglíma, tetraglíma, pentaglíma, hexaglíma, dietilenglicol dietiléter, trietilenglicol dietiléter, tetraetilenglicol dietiléter, pentaetilenglicol dietiléter o hexaetilenglicol dietiléter y es más preferiblemente monoglíma, diglíma, triglíma, tetraglíma, pentaglíma, o hexaglíma.
- 15 La cantidad del compuesto (2) es de 0,2 a 4,0 moles, preferiblemente de 0,5 a 4,0 moles, y más preferiblemente de 1,0 a 3,0 moles, por mol de la sal metálica. En el caso en que la cantidad del compuesto (2) sea pequeña, la cantidad de coordinación con el metal se vuelve insuficiente y, por lo tanto, el efecto de promoción de la reacción disminuye. En el caso en que la cantidad del compuesto (2) sea demasiado grande, la separación de la sal metálica se vuelve difícil y se produce una disminución en los rendimientos de destilación en la destilación para su purificación después de la reacción.
- 20

(Sal metálica)

Usando la sal metálica como catalizador, la reacción del compuesto (1) con el compuesto que tiene un grupo OH se puede llevar a cabo de manera eficiente y se pueden mejorar los rendimientos.

5 Desde el punto de vista de la alta actividad del catalizador y la versatilidad industrial, la sal metálica es preferiblemente una o más seleccionada del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.

10 Los metales alcalinos incluyen Li, Na, K, Rb, Cs y similares.

Los metales alcalinotérreos incluyen Be, Ca, Sr y similares.

15 Las sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos incluyen sales de halógeno, sales de carbonato, hidróxidos, alcóxidos y similares.

Las sales de halógeno de metales alcalinos incluyen LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF, CsCl, CsBr, CsI, y similares.

20 Las sales de halógeno de metales alcalinotérreos incluyen BeF<sub>2</sub>, BeCl<sub>2</sub>, BeBr<sub>2</sub>, BeI<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub> y Srl<sub>2</sub>.

Las sales de carbonato de metales alcalinos incluyen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y similares.

25 Las sales de carbonato de metales alcalinotérreos incluyen BeCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> y similares.

Los hidróxidos de metales alcalinos incluyen LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH y similares.

30 Los hidróxidos de metales alcalinotérreos incluyen Be(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> y similares.

Los alcóxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos incluyen metóxidos, etóxidos, propóxidos, butóxidos, fenóxidos y similares.

35 La cantidad de sal metálica se selecciona de diversas formas dependiendo del tipo de sal metálica, pero es preferiblemente del 0,01 al 5 % en masa en función de los sustratos (materias primas) y, tomando en consideración la reactividad y la etapa de eliminación de sales metálicas después de la reacción, es más preferiblemente del 0,1 al 3 % en masa.

(Compuesto que tiene el grupo OH)

40 El compuesto (31) se puede producir haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene un grupo OH en presencia de la sal metálica y el compuesto (2).

45 El compuesto (32) se puede producir haciendo reaccionar un grupo -CCl<sub>3</sub> del compuesto (1) con un compuesto que tiene un grupo OH en la reacción de sustitución de la primera etapa y posteriormente reaccionando el otro grupo -CCl<sub>3</sub> del compuesto (1) con un compuesto que tiene un grupo OH, que es diferente del usado en la primera etapa, en una reacción de sustitución de segunda etapa, en presencia de la sal metálica y el compuesto (2).

50 El compuesto (3a) y el compuesto (3b) se pueden producir haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene dos grupos OH en presencia de la sal metálica y el compuesto (2).

El compuesto de carbonato ramificado se puede producir haciendo reaccionar el compuesto (1) con un compuesto que tiene más de dos grupos OH en presencia de la sal metálica y el compuesto (2).

55 El compuesto que tiene un grupo OH es preferiblemente, en vista de la utilidad del compuesto de carbonato obtenido, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, alcohol terc-butílico, 3-oxa-1-butanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol [alcohol hexafluoroisopropílico], 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutanol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol, 2,2-difluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etanol [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 2,2-difluoro-2-(tetrafluoro-2-(tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etoxi) etanol [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi) propoxi)-1-propanol [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH], y 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi)-1-propanol [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH].

65 En la presente invención, dado que en el sistema de reacción se usa el compuesto (2) capaz de mantener la solubilidad de la sal metálica en los sustratos incluso cuando se usa cloroformo, no es necesario eliminar el

cloroformo por destilación. Por lo tanto, incluso en el caso en el que el cloroformo no puede eliminarse por destilación ya que el compuesto que tiene un grupo OH forma un azeótropo con el cloroformo, se puede producir un compuesto de carbonato con altos rendimientos.

5 Por consiguiente, la presente invención es particularmente efectiva en el caso en el que el compuesto que tiene un grupo OH es un compuesto que forma un azeótropo con el cloroformo, específicamente en el caso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, y 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol [alcohol hexafluoroisopropílico].

10 El compuesto que tiene dos grupos OH es preferiblemente, en vista de la utilidad del compuesto de carbonato obtenido, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-oxa-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol y 1,4-butanodiol.

15 El compuesto que tiene más de dos grupos OH incluye alcoholes alifáticos trivalentes o de mayor valencia y mezclas de un alcohol alifático trivalente o de mayor valencia y el compuesto que tiene dos grupos OH. En el caso de las mezclas, "más de dos" indica el número promedio de los grupos OH terminales en el compuesto.

20 Los alcoholes alifáticos trivalentes o de mayor valencia incluyen, en vista de la versatilidad en el uso industrial, glicerina, diglicerina, poliglicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexarietriol, pentaeritritol, tetrametilolciclohexano, metilglicósido, sorbitol, manitol, dulcitol, sacarosa, y similares.

25 En el caso de producir el compuesto (31), la relación del número de moles del compuesto cargado inicialmente que tiene un grupo OH con respecto al número de moles del compuesto (1) cargado inicialmente (compuesto que tiene un grupo OH/compuesto (1)) es preferiblemente más de 2, más preferiblemente de 2,5 o más, y en particular preferiblemente de 3 o más desde el punto de vista de mejorar los rendimientos del compuesto (31). Cuando la relación se controla para que sea mayor que 2, el equilibrio de la reacción se desplaza al lado del compuesto (31) para mejorar los rendimientos de la reacción. En el caso de producir el compuesto (32), para mejorar los rendimientos de reacción del compuesto (32) se prefiere que la reacción se lleve a cabo controlando la relación del número de moles del compuesto cargado inicialmente que tiene un grupo OH al número de moles del compuesto (1) cargado inicialmente (compuesto que tiene un grupo OH/compuesto (1)) para que sea 1 y a continuación la reacción se lleva a cabo manteniendo la relación del número de moles de otro compuesto que tiene un grupo OH al número de moles del compuesto (1) cargado inicialmente (compuesto que tiene un grupo OH/compuesto (1)) para que esté entre 1 y 1,5. Cuando es menor que 1, la reacción no puede completarse y, por lo tanto, los rendimientos disminuyen. Cuando es más de 1,5, aumenta un producto en el que ambos lados se sustituyen con el otro compuesto que tiene un grupo OH que se añade más tarde, de modo que los rendimientos del compuesto objetivo disminuyen.

40 En el caso de producir el compuesto (3a), la relación de los sustratos, es decir, el compuesto que tiene dos grupos OH al compuesto (1), es preferiblemente de 0,1 a 10 equivalentes molares y, desde los puntos de vista de la eficiencia de reacción y los rendimientos, más preferiblemente de 0,5 a 2 equivalentes molares.

45 En el caso de producir el compuesto (3b), la relación de los sustratos varía dependiendo del peso molecular del compuesto (3b) pero el compuesto que tiene dos grupos OH para el compuesto (1) es preferiblemente de 0,5 a 2 equivalentes molares y más preferiblemente de 0,75 a 1,5 equivalentes molares.

50 En el caso de producir el compuesto de carbonato ramificado, la relación de los sustratos varía dependiendo del peso molecular del compuesto de carbonato ramificado, pero el compuesto que tiene más de dos grupos OH para el compuesto (1) es preferiblemente de 0,5 a 2 equivalentes molares y más preferiblemente de 0,75 a 1,5 equivalentes molares.

(Condiciones de producción)

55 En la presente invención, se prefiere llevar a cabo al menos una parte de la reacción del compuesto (1) con el compuesto que tiene un grupo OH a una temperatura de reacción de 40 a 200 °C.

60 Cuando la reacción se lleva a cabo a diferentes temperaturas de reacción en la etapa temprana de la reacción y en la etapa posterior de la reacción, se puede mejorar la eficacia de la reacción. Esto se debe a que las reacciones de sustitución de dos grupos  $-CCl_3$  del compuesto (1) transcurren paso a paso, y la velocidad de reacción de la reacción de sustitución de la primera etapa es alta y la velocidad de reacción de la segunda sustitución es relativamente baja. Dado que la reacción de sustitución de la primera etapa avanza fácilmente a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 0 a 100 °C y es una reacción que implica la generación de calor vigoroso durante un tiempo, se prefiere permitir que la reacción transcurra a una temperatura relativamente baja en la fase temprana de la reacción. La reacción de sustitución de la segunda etapa se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura relativamente alta de aproximadamente 50 a 200 °C desde el punto de vista de la velocidad de reacción.

La presión de reacción es habitualmente presión atmosférica. Dependiendo de la presión de vapor del compuesto que tiene un grupo OH a la temperatura de reacción, se prefiere aplicar presión.

5 En la presente reacción, a medida que avanza la reacción se forma cloroformo que tiene una temperatura de ebullición baja. De acuerdo con el estado de la técnica, para mejorar los rendimientos de reacción desplazando el equilibrio de reacción al lado del compuesto de carbonato y para completar la reacción estequiométricamente, la reacción se llevaría a cabo eliminando el cloroformo formado por destilación del sistema de reacción.

10 Como método para eliminar el cloroformo por destilación, desde el punto de vista de su fácil implementación podría usarse un modo de destilación de reacción que utiliza que el cloroformo tenga un punto de ebullición bajo en comparación con el compuesto que tiene un grupo OH y el compuesto de carbonato.

15 Sin embargo, desde el punto de vista de que no es necesario usar una instalación dedicada para eliminar el cloroformo por destilación y el compuesto de carbonato y el cloroformo se pueden separar usando una instalación habitual para la destilación para su purificación después de la finalización de la reacción, de acuerdo con la presente invención, la reacción se lleva a cabo sin eliminar del sistema de reacción el cloroformo formado por destilación.

20 Por cierto, en el caso en el que el compuesto que tiene un grupo OH forma un azeótropo con cloroformo, cuando la reacción se deja proceder mientras se elimina el cloroformo por destilación, el compuesto que tiene un grupo OH utilizado como materia prima también se eliminará por destilación hacia el exterior del sistema de reacción junto con el cloroformo. En el caso de hacer reaccionar dicho compuesto que tiene un grupo OH, es ventajoso completar la reacción en presencia de cloroformo sin eliminar el cloroformo formado en la reacción por destilación de acuerdo con la presente invención.

25 Además, en un caso en el que el cloroformo altamente puro se extrajera al exterior del sistema de reacción y se utilizara de manera efectiva, sería indispensable continuar la reacción hasta que el compuesto que tiene un grupo OH que se usa como materia prima disminuya a una cantidad menor que la relación de composición que es la composición azeotrópica con el cloroformo, y se preferiría completar la reacción para reducir en la medida de lo posible los componentes sin reaccionar.

30 En dicho sistema de reacción, dado que el cloroformo que es un disolvente no polar representa una gran proporción en el sistema de reacción en comparación con el compuesto que tiene un grupo OH, se produce un fenómeno en el que la solubilidad de la sal metálica utilizada como catalizador en los sustratos llega a ser extremadamente baja y, como resultado, la velocidad de reacción llega a ser muy baja. En tal caso, la presencia del compuesto (2) se vuelve particularmente importante.

(Funciones y efectos)

40 Dado que el proceso para producir un compuesto de carbonato de la presente invención como se describe anteriormente es un proceso de reacción del compuesto (1) con el compuesto que tiene un grupo OH en presencia de la sal metálica que es un catalizador para obtener un compuesto de carbonato, se pueden preparar selectivamente sin restricción un dialquilcarbonato simétrico, un dialquilcarbonato asimétrico, un carbonato cíclico, un policarbonato y similares en un proceso de reacción cambiando adecuadamente el compuesto que tiene un grupo OH.

45 Además, dado que es un proceso de reacción del compuesto (1) con el compuesto que tiene un grupo OH en presencia de la sal metálica y el compuesto (2) para obtener un compuesto de carbonato, se puede producir un compuesto de carbonato con altos rendimientos sin necesidad de eliminar el cloroformo como subproducto por destilación.

50 Además, se puede producir un compuesto de carbonato sin usar compuestos tóxicos tales como fosgeno y éter corona.

55 Además, no se producen como subproductos gases corrosivos como el cloruro de hidrógeno y, por lo tanto, no suponen problemas tales como la corrosión de las instalaciones de producción.

Además, simultáneamente se puede producir cloroformo industrialmente útil.

### Ejemplos

60 La presente invención se explicará con mayor detalle con referencia a los Ejemplos de la invención, pero la presente invención no debe interpretarse como limitada a estos Ejemplos de la invención.

65 Los ejemplos 1 a 5 son ejemplos de la invención y los ejemplos 6 y 7 son ejemplos comparativos.

(Cromatógrafo de gases)

El análisis en un cromatógrafo de gases (denominado en lo sucesivo GC) se llevó a cabo usando la serie 6890 fabricada por Agilent Company en las siguientes condiciones.

- 5           Columna: DB-1301 (fabricada por J & W Company), 60 m,  
             Diámetro interior: 0,25 mm,  
             Grosor de la película: 1 µm,  
             Temperatura de la columna: 40 °C (elevada a 10 °C/min) 280 °C,  
 10          Temperatura de inyección: 300 °C,  
             Temperatura del detector: 300 °C,  
             Método de detección: FID.

### (Ejemplo 1)

- 15          Ejemplo de producción de carbonato de dimetilo:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tiene un volumen interno de 10 l, que se equipó con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tokio Chemical Industry Co., Ltd., P1748), 1,024 g (32,0 mol) de metanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., M0097) y 80 g (0,36 mol) de tetraglima (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0497), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 75 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. El cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se calentó a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con el cloroformo generado en la etapa temprana de la reacción, es decir, una etapa en la que la conversión de metanol como materia prima era baja, pero se elevó a una temperatura cercana a 61 °C que es la temperatura de ebullición del cloroformo cuando la cantidad de metanol restante disminuyó a medida que avanzaba la reacción. Desde el momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó los 60 °C, la reacción se continuó durante 2 horas y a continuación la reacción se terminó reduciendo la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg) Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de ese modo la cantidad total del producto de reacción.

- 40          Como fracciones de destilado, se recogieron 5,153 g (tasa de recuperación: 98 % en masa). Tras el análisis GC de las fracciones de destilado, se confirmó que se había formado carbonato de dimetilo en un 97 % en masa como rendimiento basado en la hexacloroacetona.

### 45          (Ejemplo 2)

Ejemplo de producción de bis (2,2,3,3-tetrafluoropropil) carbonato:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tiene un volumen interno de 10 l, que se equipó con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tokio Chemical Industry Co., Ltd., P1748), 4,226 g (32,0 mol) de 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., T0101) y 80 g (0,36 mol) de tetraglima (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0497), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 70 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. El cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se calentó a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con el cloroformo generado en la etapa temprana de la reacción, es decir, una etapa donde la conversión de 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol como materia prima fue baja, pero se elevó a una temperatura cercana a 61 °C que es la temperatura de ebullición del cloroformo cuando la cantidad de 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol restante disminuye a medida que avanzaba la reacción. Desde el momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó los 60 °C, la reacción se continuó durante 2 horas y a continuación la reacción se terminó reduciendo la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula

de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.

Como fracciones de destilado, se recogieron 8291 g (tasa de recuperación: 98 % en masa). Tras el análisis de CG de las fracciones de destilado, se confirmó que se había formado carbonato de bis (2,2,3,3-tetrafluoropropilo) en un rendimiento del 97 % en masa basado en la hexacloroacetona.

### (Ejemplo 3)

Ejemplo de producción de carbonato de dibutilo:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tenía un volumen interno de 10 l, que estaba equipado con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 mol) de  $K_2CO_3$  (Tokio Chemical Industry Co., Ltd., P1748), 2,372 g (32,0 mol) de 1-butanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0704) y 80 g (0,36 mol) de tetraglima (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0497), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 75 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. El cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se calentó a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor aumentó a una temperatura cercana a 61 °C que es la temperatura de ebullición del cloroformo generado, desde la etapa inicial de la reacción. Desde el momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó los 60 °C, la reacción se continuó durante 2 horas y a continuación se terminó la reacción disminuyendo la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.

Como fracciones de destilado, se recogieron 6,407 g (tasa de recuperación: 97 % en masa). Tras el análisis de CG de las fracciones de destilado, se confirmó que se había formado carbonato de dibutilo en un rendimiento del 98 % en masa basado en la hexacloroacetona.

### (Ejemplo 4)

Ejemplo de producción de carbonato de dimetilo:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tiene un volumen interno de 10 l, que se equipó con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 moles) de  $K_2CO_3$  (Tokio Chemical Industry Co., Ltd., P1748), 1,024 g (32,0 mol) de metanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., M0097) y 97 g (0,72 mol) de diglima (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0498), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 75 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. El cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se calentó a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con el cloroformo generado en la etapa temprana de la reacción, es decir, una etapa en la que la conversión de metanol como materia prima era baja, pero se elevó a una temperatura cercana a 61 °C que es la temperatura de ebullición del cloroformo cuando la cantidad de metanol restante disminuyó a medida que avanzaba la reacción. Desde el momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó los 60 °C, la reacción se continuó durante 2 horas y a continuación la reacción se terminó reduciendo la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.

Como fracciones de destilado, se recogieron 5,064 g (tasa de recuperación: 96 % en masa). Tras el análisis de CG de las fracciones de destilado, se confirmó que se había formado carbonato de dimetilo en un rendimiento del 95 % en masa basado en la hexacloroacetona.

## 5 (Ejemplo 5)

Ejemplo de producción de carbonato de dimetilo:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tiene un volumen interno de 10 l, que estaba equipado con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 21 g (0,36 mol) de KF (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., P1758), 1,024 g (32,0 mol) de metanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., M0097) y 80 g (0,36 mol) de tetraglima (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., B0497), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 75 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. El cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se calentó a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con el cloroformo generado en la etapa temprana de la reacción, es decir, una etapa en la que la conversión de metanol como materia prima era baja, pero se elevó a una temperatura cercana a 61 °C que es la temperatura de ebullición del cloroformo cuando la cantidad de metanol restante disminuyó a medida que avanzaba la reacción. Desde el momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó los 60 °C, la reacción se continuó durante 2 horas y a continuación la reacción se terminó reduciendo la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.

Como fracciones de destilado, se recogieron 4,943 g (tasa de recuperación: 94 % en masa). Tras el análisis de CG de las fracciones de destilado, se confirmó que se había formado carbonato de dimetilo en un rendimiento del 87 % en masa basado en la hexacloroacetona.

## (Ejemplo 6)

Ejemplo de producción comparativa de carbonato de dimetilo:

En un reactor de vidrio de tres bocas que tiene un volumen interno de 10 l, que se equipó con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 moles) de  $K_2CO_3$  (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., P1748) y 1,024 g (32,0 mol) de metanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., M0097), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 75 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. La reacción se continuó durante 6 horas mientras que el cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se sometió a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con cloroformo, durante la continuación de la reacción. Después del lapso de 6 horas, la reacción se terminó bajando la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.

Como fracciones de destilado, se recogieron 5,153 g (tasa de recuperación: 98 % en masa). Como resultado del análisis por CG de las fracciones de destilado, no se detectó carbonato de dimetilo en absoluto y se detectaron hexacloroacetona y metanol como materias primas y cloroformo excepto por que se formó 1,1,1-tricloroacetato de metilo en rendimiento del 30 % en masa basado en la hexacloroacetona.

65

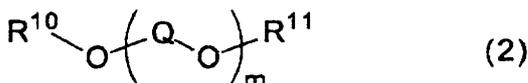
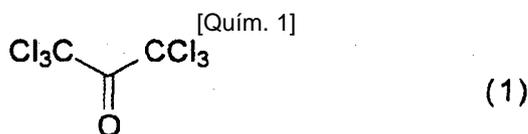
**(Ejemplo 7)**

Ejemplo de producción comparativa de bis (2,2,3,3-tetrafluoropropil) carbonato:

- 5 En un reactor de vidrio de tres bocas que tenía un volumen interno de 10 l, que estaba equipado con un embudo de goteo y un condensador Dimroth cuya sección de enfriamiento se enfrió a 10 °C, se cargaron 50 g (0,36 moles) de  $K_2CO_3$  (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., P1748) y 4,226 g (32,0 mol) de 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd, T0101), seguido de calentamiento a 30 °C en un baño de aceite. Después de eso, se añadió gota a gota una cantidad total de 4,154 g (15,7 mol) de hexacloroacetona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., H0335) desde el embudo de goteo bajo agitación mientras se regulaba la velocidad de goteo de modo que la temperatura en el reactor no superara los 50 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura del baño de aceite se elevó gradualmente a 70 °C durante un periodo de 2 horas mientras se realizaba una agitación suficiente. La reacción se continuó durante 6 horas mientras que el cloroformo formado por la reacción durante la elevación de la temperatura se sometió a reflujo por medio del condensador Dimroth instalado en el reactor. La temperatura interna del reactor era una temperatura cercana a 55 °C que es una temperatura azeotrópica con cloroformo, durante la continuación de la reacción. Después de un lapso de 6 horas, la reacción se terminó bajando la temperatura. Una vez completada la reacción, el condensador Dimroth instalado en la parte superior se reemplazó por una línea de destilación enfriada a 10 °C. A continuación, la presión en el reactor se redujo gradualmente mediante una válvula de control de presión instalada en el lado de la línea de destilación mediante una bomba de vacío y la temperatura interna del reactor se elevó gradualmente mientras se continuaba reduciendo la presión hasta que finalmente alcanzó 0,02666 bar (20 mm Hg). Mientras se recolectaban las fracciones de destilado, la destilación se continuó hasta que finalmente no había líquido presente en el reactor, recogiendo de este modo la cantidad total del producto de reacción.
- 10
- 15
- 20
- 25 Como fracciones de destilado, se recogieron 8,291 g (tasa de recuperación: 98 % en masa). Como resultado del análisis GC de las fracciones de destilado, no se detectó bis (2,2,3,3-tetrafluoropropil) carbonato en absoluto y solo se detectaron hexacloroacetona y 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol como materias primas y cloroformo excepto por que  $CCl_3COOCH_2CF_2CHF_2$  se formó en un rendimiento del 40 % en masa basado en la hexacloroacetona.
- 30 Los carbonatos de dialquilo obtenidos mediante el proceso de producción de la presente invención pueden aplicarse a diversos usos y son útiles como disolventes orgánicos, materias primas de resina, materias primas para productos farmacéuticos y productos químicos agrícolas, y similares.
- 35 Los carbonatos cíclicos obtenidos mediante el proceso de producción de la presente invención son extremadamente útiles a nivel industrial como disolvente aplicable a diversos usos, electrolitos, eliminadores de resistencias, procesadores de fibra acrílica, agentes de hidroxietilación, materias primas para productos farmacéuticos, endurecedores del suelo y similares.
- 40 Los policarbonatos obtenidos por el proceso de producción de la presente invención son útiles, como oligómeros que tienen un grupo OH reactivo en el extremo, como materias primas para diversos materiales poliméricos tales como poliuretanos, poliésteres, policarbonatos y resinas epoxídicas altamente funcionales, reactivos diluyentes, plastificantes reactivos y similares.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un compuesto de carbonato, que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) con un compuesto que tiene un grupo OH en presencia de una sal metálica y de 0,2 a 4,0 moles de un compuesto representado por la siguiente fórmula (2) por mol de la sal metálica para obtener un compuesto que tiene un enlace carbonato,



10 en las que

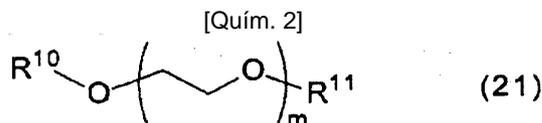
m es un número entero de 1 a 10,

15 Q es un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno del grupo alquileo están sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o por un grupo alquilo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y que tiene un átomo de oxígeno etéreo entre el átomo de carbono-átomo de carbono y Q en el caso en que m es 2 o más pueden ser el mismo grupo o un grupo diferente,

20 y R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, en donde, durante la reacción del compuesto representado por la fórmula (1) con el compuesto que tiene un grupo OH, el cloroformo producido por la reacción no se elimina por destilación.

2. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal metálica es de al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.

3. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto representado por la fórmula (2) anterior es un compuesto representado por la siguiente fórmula (21):

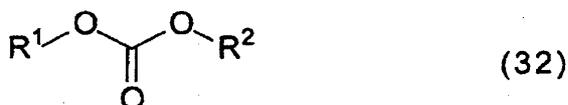
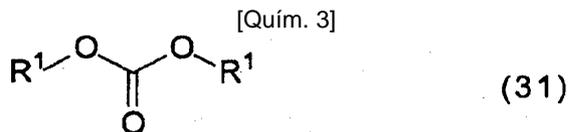


en la que

35 m es un número entero de 2 a 6 y

R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

4. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto representado por la siguiente fórmula (31) o un compuesto representado por la siguiente fórmula (32):



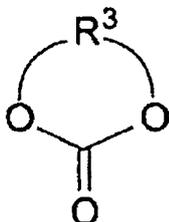
45 en las que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan cada uno un grupo hidrocarbonado alifático monovalente y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son el mismo grupo.

5. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto de carbonato cíclico representado por la siguiente fórmula (3a):

5

[Quím. 4]



(3a)

en la que

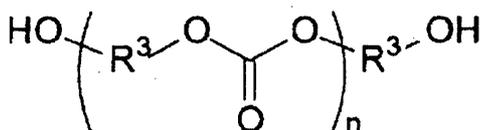
R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente.

10

6. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto que tiene un enlace carbonato es un compuesto de carbonato en forma de cadena representada por la siguiente fórmula (3b):

15

[Quím. 5]



(3b)

en la que

R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente y n representa un número entero de 1 a 1000.

20

7. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto que tiene un grupo OH es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, alcohol terc-butílico, 3-oxa-1-butanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol, 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutanol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol, 2,2-difluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi) etoxi) etoxi) etoxi) etanol, 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi)-propoxi)-1-propanol y 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxi)-1-propanol.

25

30

8. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el compuesto que tiene un grupo OH es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol y 1-trifluorometil-2,2,2-trifluoro-1-etanol.

35

9. El método para producir un compuesto de carbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6, en donde el compuesto que tiene un grupo OH es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-oxa-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol y 1,4-butanodiol.