



N° 887.640

Classif. Internat.: C07D

Mis en lecture le: 15-06-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :

Vu le procès-verbal dressé le 23 février 19X 81 à 15 h. 20
au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION*
2000, Westchester Avenue, White Plains, New York 10650
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles
un brevet d'invention pour : Oxydes d'alkylène substitués à partir de
carbonates d'alkylène substitués

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 mars 19X 81.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. SALPETEUR
Directeur

00:040

MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

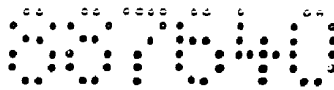
au nom de:

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

pour:

"Oxydes d' alkylène substitués à partir de carbonates d'
alkylène substitués"





La présente invention se rapporte à la transformation des carbonates d'éthylène substitués en oxydes d'éthylène substitués par pyrolyse catalytique.

Les oxydes d'éthylène substitués ou époxydes
5 sont connus dans la technique comme étant des monomères servant à la préparation des résines de types différents ayant des applications allant des époxydes adhésifs aux polymères élastomères résistant aux solvants destinés à servir à la fabrication de produits tubulaires, de
10 semelles de chaussures et d'articles analogues. De tels époxydes sont également utilisés pour préparer des polyols rentrant dans la fabrication de polyuréthanes. On peut préparer ces époxydes par oxydation directe d'une oléfine mais un tel procédé a échoué à cause de la formation
15 de grandes quantités de produits secondaires et d'une très petite quantité de l'oxyde que l'on cherche à obtenir. Dans d'autres procédés connus dans la technique pour la fabrication des époxydes d'éthylène substitués à partir des carbonates d'éthylène substitués on utilise
20 les carbonates de métaux alcalins comme catalyseurs. Ceci est décrit dans la demande allemande D 05 1 940 205. De même dans le brevet des E.U.A. 2 851 469 (1958) on décrit la pyrolyse du carbonate d'éthylène en utilisant des catalyseurs d'hydrocarbures polyhalogénés.

25 Si l'on utilise des carbonates de métaux alcalins en tant que catalyseurs comme indiqué ci-dessus cela entraîne l'utilisation de températures élevées qui abaissent quelque peu les sélectivités. Dans le brevet des E.U.A. 2 851 469 cité ci-dessus on utilise
30 des catalyseurs qui sont très chers.

Dans l'article de A.L. Shapiro, S.Z. Lewin et V.P. Chekhovskaya, Zh. Org. Kh., 5 207 (1969); J. Org. Chem., URSS, 5, 200 (1969) on décrit la pyrolyse du
35 carbonate d'éthylène seulement en présence d'halogénures de métaux alcalins. On a découvert de façon surprenante

que la transformation des carbonates d'éthylène substitués en présence de fluorures de métaux alcalins donne des époxydes d'éthylène substitués avec de très hautes sélectivités pour un rendement élevé. On a

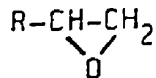
5 remarqué également avec surprise que les halogénures de métaux alcalins en particulier faisant l'objet d'une discussion dans l'article de Shapiro agissent de manière très différente lorsque les carbonates d'éthylène substitués sont utilisés à la place des

10 carbonates d'éthylène utilisés par Shapiro. En fait, de nombreux catalyseurs utilisables dans la formation de l'oxyde d'éthylène par Shapiro se montrent inférieurs dans la formation de l'oxyde de propylène à partir du carbonate respectif et vice-versa.

15 Ainsi les enseignements de Shapiro n'ont trouvé que peu d'utilisation dans la prévision du rendement de la transformation du carbonate d'éthylène substitué en oxyde d'éthylène substitué.

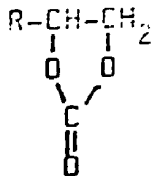
La présente invention a pour objet un procédé

20 de fabrication d'un oxyde d'éthylène substitué répondant à la formule :



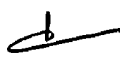
dans laquelle R est un groupe alkyle, aryle, aralkyle ou

25 aralkyle, qui peut être substitué ou non, procédé caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer le carbonate d'éthylène substitué correspondant répondant à la formule :



30 dans laquelle R a la même définition que celle indiquée ci-dessus, en présence d'un catalyseur d'iodure de lanthane.

35



On préfère que R soit un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et l'on préfère même qu'il ait de 1 à 7 atomes de carbone ou encore que R soit un groupe méthyle ou éthyle et que le carbonate d'éthylène substitué
5 soit le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène.

On utilise ou non un solvant suivant la nature du catalyseur et du carbonate choisi. Il s'est montré intéressant de dissoudre suffisamment de catalyseur pour avoir un taux de réaction satisfaisant, c'est ainsi que
10 si le carbonate n'est pas un bon solvant pour le catalyseur on peut utiliser un solvant polaire aprotique. Parmi les solvants intéressants utilisés dans le procédé conforme à l'invention on peut citer le sulfolane (tétraméthylène sulfone). Ce solvant s'est révélé extrêmement intéressant
15 puisqu'il fournit une bonne solubilité du catalyseur et il a un point d'ébullition élevé. En tous cas le solvant utilisé ne doit réagir ni avec le catalyseur ni avec le carbonate d'éthylène substitué et pas non plus avec le produit de la réaction. Comme exemple de solvant convenable
20 on peut citer les produits suivants : hydrocarbures, éthers, polyéthers, cétones, esters, amides, composés nitrés, sulfoxides, sulfones, amines tertiaires composés chlorés ou tout autre produit ne réagissant pas. Comme exemple de produits ne pouvant convenir on peut citer
25 les alcools, les amines primaires ou secondaires et les thiols.

La quantité de catalyseur nécessaire dépend de la vitesse de la réaction que l'on désire. On peut utiliser un excès de catalyseur c'est-à-dire plus que ce
30 qui est soluble dans le milieu réactionnel. Cet excès n'est toutefois pas nécessaire. La quantité de catalyseur nécessaire est fonction de la vitesse souhaitée en considération de la température utilisée pour la réaction. On préfère souvent

utiliser un excès de catalyseur pour faciliter le
 contrôle de la réaction puisque la vitesse à laquelle
 se produit la décomposition peut être contrôlée
 exclusivement par la température. On recommande
 5 d'utiliser des quantités de carbonate d'éthylène
 substitué s'étalant entre environ 0,01 et 100 % en poids.

La température de pyrolyse peut être comprise
 entre environ 160°C et environ 250°C ou être supérieure
 à cette dernière valeur si la pression utilisée est
 10 supérieure à la pression atmosphérique. La valeur de la
 pression peut s'étaler entre 0,05 bar et environ 10 bars.
 Ces paramètres ne sont cités qu'à titre indicatif sans
 intention de limiter le cadre et l'esprit de l'invention.

15 Réactions par lots.

Les résultats d'essais consignés dans le tableau I
 ont été obtenus en introduisant le carbonate d'éthylène
 substitué (200 g) et le catalyseur dans une chambre
 réactionnelle en verre équipée d'un agitateur mécanique,
 20 d'un thermomètre, d'une colonne vigreux de 30 cm. coiffée
 d'une tête de distillation du type K et d'un condenseur
 à glace sèche. On a chauffé le mélange comme indiqué,
 recueilli et pesé le distillat de tête et on a analysé
 per chromatographie gaz-liquide à la fois le distillat
 25 de tête et éventuellement la queue de distillat. Les
 calculs ont été effectués comme suit :

$$\text{Transformation} = \frac{\begin{array}{l} \text{poids de carbonate introduit -} \\ \text{poids des queues de distillat} \\ \text{après réaction (sans catalyseur)} \end{array}}{\text{poids de carbonate introduit}} \times 100$$

30

5 poids de distillat de tête x % C.G.
oxyde du distillat de tête x 100

Sélectivité* = $\frac{\text{poids de distillat de tête} \times \% \text{ C.G.}}{\text{poids d'oxyde théorique à partir du carbonate introduit}}$: Transformation

10

Pourcentage d'oxyde ** x 100

Sélectivité = $\frac{\text{pourcentage d'oxyde **} + \text{pourcentage de produits intermédiaires **}}{\text{(sans carbonate et CO}_2\text{)}}$
G.C.

15

* Erreurs possibles de pesée et de manipulation ; la sélectivité C.G. peut donner une meilleure indication de la composition réelle du distillat de tête.

20 ** Dans le distillat de tête, tel que déterminé par chromatographie gaz-liquide.

TABEAU I

Essai n°	Carbonate	Catalyseur (g)	Distillat de tête(g)	Durée (h)	Gamme de temp. °C	Transfor- mation %	SO*	SCG**
1	1,2-propylène	Cal ₂ (5,0)	106	1,0	198-220	93,8	71,4	71,8
2	1,2-propylène	Lal ₃ (1,0)	70	4,0	222-237	62,5	97,0	98,5
3	1,2-propylène	MgI ₂ (0,93)	101	1,5	210-211	97,1	62,6	68,4

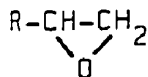
* Sélectivité des oxydes (%)

** Sélectivité CG (%)

Les iodures de calcium et de magnésium fournissent de faibles sélectivités pour l'oxyde de propylène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'oxydes d'alkylène substitués répondant à la formule :



5 dans laquelle R est un groupe alkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle pouvant être substitué ou non, par chauffage des carbonates d'alkylène substitués correspondants répondant à la formule :



15 dans laquelle R est défini comme indiqué ci-dessus, en présence d'un catalyseur, procédé caractérisé en ce que le catalyseur est l'iodure de lanthane.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbonate d'alkylène substitué est chauffé en présence du catalyseur à une température comprise entre 150 et 300°C et à une pression comprise

20 entre 0,05 et 10 bars.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est présent en quantité comprise entre 0,01 et 100 % en poids du carbonate d'alkylène substitué.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que R est un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle comprenant de

30 1 à 7 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le carbonate d'alkylène substitué est le carbonate de propylène ou le carbonate de butylène.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le carbonate d'éthylène substitué est chauffé en présence d'un solvant.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est le sulfolane.

BRUXELLES, le 23 février 1981

P. Pon. de Tessco Development Corporation.

P. Pon. du Bureau GEVERS

