

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 085**

51 Int. Cl.:

C07D 493/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013** **PCT/ES2013/070030**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014** **WO14114823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013** **E 13719574 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2949654**

54 Título: **Método mejorado para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.12.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &
INNOVATION (100.0%)
Parque Tecnológico de San Sebastián Mikeletigi
Pasalekua, 2
20009 Donostia-San Sebastián (Gipuzkoa), ES**

72 Inventor/es:

**OCHOA GÓMEZ, JOSÉ RAMÓN;
GIL RÍO, SILVIA;
MAESTRO MADURGA, BELÉN;
LORENZO IBARRETA, LEIRE y
GÓMEZ DE MIRANDA JIMÉNEZ DE
ABERASTURI, OLGA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 647 085 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 mejorado para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s puros sustancialmente libres de oligómeros por transesterificación de un carbonato de dialquilo con un 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Los 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s de la presente invención son útiles para preparar polímeros sintéticos, tales como policarbonatos y poliuretanos no basados en isocianatos.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos para sintetizar 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s han sido descritos en la solicitud de patente US 2004/241553 y en el documento japonés JP 6-261774 por reacción entre un dianhidrohexitol y un éster de cloroformiato. Sin embargo, una gran desventaja de tales procedimientos es el uso de compuestos tóxicos, tales como los ésteres de cloroformiato. Tundo P. *et al.*, ChemSusChem, vol. 3 n.º 5, págs. 566-570 no se refiere a la síntesis de isosorbida bis(alquil carbonato) como la presente invención, sino a dimetil éter de isosorbida, que se obtiene por reacción también de isosorbida con carbonato de dimetilo (DMC), pero divulga las condiciones de reacción que conducen al isosorbida bis(metil carbonato) (DC, Tabla 1). Un procedimiento de transesterificación más seguro y ambientalmente benigno que evita reactivos tóxicos se describe en la solicitud de patente US 2012/0041169, en el que un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, en particular, isosorbida, se hace reaccionar con un carbonato de dialquilo, preferentemente carbonato de metilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC), en presencia de un catalizador de transesterificación, tal como una base, preferentemente carbonato de potasio (K_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH) e hidróxido de potasio (KOH) y que da lugar al correspondiente 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) con buenos rendimientos desplazando el equilibrio hacia la derecha mediante destilación continua del alcohol o del azeótropo formado. Sin embargo, una desventaja de este procedimiento es que se forma una elevada fracción de oligómeros (oligocarbonatos) como productos secundarios, a expensas del 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) deseado, en particular, cuando se utiliza una relación molar de carbonato de dialquilo/dianhidrohexitol relativamente baja, por ejemplo, de menos de o igual a 20 o 10. Según la solicitud de patente US 2012/0041169, para limitar la fracción de oligómeros a aproximadamente el 5 % de la mezcla de reacción libre de disolvente, debe utilizarse un exceso molar de carbonato de dialquilo mayor que 40, que conduce a una productividad más baja y, por tanto, a un crecimiento no deseado del tamaño de la planta de producción. Además, cuanto mayor es el exceso de carbonato de dialquilo utilizado, más energía se consumirá para retirar este compuesto químico de la mezcla de reacción mediante evaporación al final de la reacción de transesterificación. Además, para obtener un 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) al 99 % puro se emplea una etapa de purificación costosa, bien mediante destilación a alto vacío (< 100 Pa) o mediante cristalización. Asimismo, otra desventaja de este procedimiento es la elevada cantidad de catalizador utilizada, comprendida entre 0,1 y 10 equivalentes molares, que está muy particularmente entre 1 y 3 equivalentes molares con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol.

A la vista de lo anterior, sigue existiendo la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s que supere al menos parte de estas desventajas.

45 **Descripción detallada de la invención**

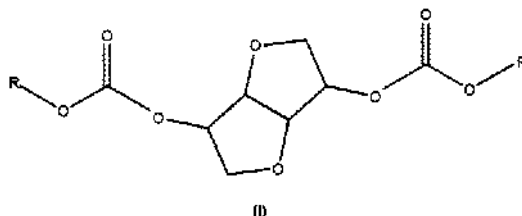
Como se ha mencionado anteriormente, una desventaja principal del procedimiento divulgado en la solicitud de patente US 2012/0041169 es que se obtiene hasta el 5 % de oligómeros como productos secundarios junto con el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) deseado. Sin embargo, en la solicitud de patente US 2012/0041169, el porcentaje de oligómeros se calcula por cromatografía de gases basado en distribuciones de área, excluyendo el disolvente. Como se muestra adicionalmente más adelante en los Ejemplos 1 a 6, este procedimiento analítico subestima seriamente el porcentaje de oligómeros porque los oligómeros de grado más elevado de polimerización no son detectados debido a sus elevados puntos de ebullición. El método utilizado por los presentes inventores, cromatografía de permeación en gel (GPC), es un método más adecuado y preciso para la determinación de oligómeros, como lo confirma la presente solicitud de patente. Como se muestra en los Ejemplos 1 a 4, los resultados de GPC indican que utilizando las cantidades de catalizador divulgadas en la solicitud de patente US 2012/0041169, las cantidades de oligómeros obtenidas están por encima de 17 %.

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que tal cantidad de oligómeros puede reducirse sustancialmente utilizando una cantidad de catalizador de transesterificación comprendida entre 0,01 y 0,05, y preferentemente entre 0,01 y 0,03 equivalentes molares de catalizador con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente. Además, el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) se obtiene con rendimientos más elevados.

Las ventajas adicionales derivadas de utilizar tales cantidades bajas de un catalizador son un menor consumo de materias primas, un menor consumo energético debido a la agitación de la mezcla de reacción y una separación más fácil del catalizador mediante filtración, cuando se utilizan catalizadores heterogéneos sólidos. Sin querer verse ligados

a ninguna teoría, los presentes inventores suponen que, a estas bajas concentraciones de catalizador, la velocidad de conversión de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) a oligómeros (oligocarbonatos) por policondensación se reduce drásticamente con relación a la velocidad de formación del 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato), dando lugar a una cantidad mucho menor de oligómeros como productos secundarios con relación al procedimiento de la técnica anterior.

Así, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s puros y sustancialmente libres de oligómeros de fórmula (I):



en la que cada R independientemente representa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₆, en particular, un grupo metilo o etilo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) preparar una mezcla de reacción que consiste en al menos un dianhidrohexitol, al menos 2 equivalentes molares con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente, en al menos un carbonato de dialquilo de fórmula R-O-C(=O)-O-R, en la que R tiene el mismo significado indicado anteriormente, y de 0,01 a 0,05 equivalentes molares de un catalizador de transesterificación con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente, y

(b) calentar la mezcla de reacción hasta su temperatura de reflujo en un reactor preferentemente equipado con una columna de rectificación que comprende una cantidad de platos de destilación teóricos suficiente para separar continuamente de la mezcla de reacción mediante destilación fraccionada el alcohol obtenido o el azeótropo que el alcohol forma con el carbonato de dialquilo presente en la mezcla de reacción.

El procedimiento de la invención comprende además recuperar sustancialmente todo el catalizador de transesterificación de la mezcla de reacción, que puede reciclarse en la siguiente reacción. Posteriormente, el procedimiento de la invención comprende además aislar el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato), que comprende retirar el carbonato de dialquilo sin reaccionar de la mezcla de reacción mediante evaporación a presión ambiente o al vacío.

El término "1,4:3,6-dianhidrohexitol" o "dianhidrohexitol" utilizado en la presente invención abarca isosorbida, isomanida e isoidida, siendo isosorbida el dianhidrohexitol seleccionado según una realización particular.

La expresión "sustancialmente libre de oligómeros" significa que la concentración de oligómeros en el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) aislado (después de retirar el catalizador y el carbonato de dialquilo sin reaccionar) es inferior al 14 %, preferentemente 10 %, más preferentemente inferior al 5 %, y aún más preferentemente inferior al 1 %.

La expresión "en rendimiento cuantitativo" significa que el rendimiento del 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) aislado es superior al 86 %, preferentemente superior al 90 %, más preferentemente superior al 95 %, y aún más preferentemente superior al 99 %.

La expresión "1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) puro" significa que la pureza del 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) aislado es superior al 85 %, preferentemente superior al 90 %, más preferentemente superior al 95 %, y aún más preferentemente superior al 99 %.

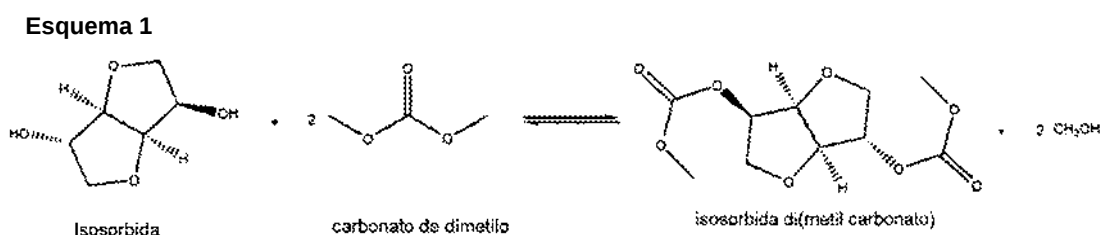
La expresión "recuperar sustancialmente todo el catalizador de transesterificación de la mezcla de reacción" significa que al menos el 95 % de la cantidad inicial de catalizador se recupera al final de la reacción, preferentemente al menos el 98 %, y más preferentemente al menos el 99 %.

La relación molar de carbonato de dialquilo/dianhidrohexitol en la mezcla de reacción de partida preparada en la etapa (a) es al menos 2, particularmente entre 5 y 50, más particularmente entre 5 y 40, y aún más particularmente entre 10 y 35. La formación de oligómeros se favorece generalmente mediante relaciones molares más bajas, mientras que valores más altos dan como resultado un consumo de energía más elevado durante la etapa de aislamiento del 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato).

El catalizador de transesterificación utilizado en el procedimiento de la presente invención es, de acuerdo con una realización particular, un catalizador básico seleccionado de entre uno o más de los siguientes: carbonatos e hidrógenocarbonatos de metal alcalino y metal alcalino-térreo, hidróxidos de metal alcalino y metal alcalino-térreo,

fosfatos, hidrógenofosfatos y dihidrógenofosfatos de metal alcalino y metal alcalino-térreo, sales de amonio seleccionadas de carbonatos, hidrógenocarbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrógenofosfatos y dihidrógenofosfatos de amonio y aminas, en particular, alquilaminas terciarias. Los catalizadores básicos preferidos son sólidos y más preferidos son aquellos que conducen a un procedimiento catalítico en fase heterogénea para facilitar su recuperación de la mezcla de reacción mediante filtración al final de la reacción y, consecuentemente, para facilitar asimismo su reciclado al procedimiento. Mucho más preferentemente, el catalizador de transesterificación es uno o más de carbonato de potasio, carbonato de cesio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio, siendo el carbonato de potasio y el carbonato de cesio los más preferidos.

- 10 La mezcla de reacción de partida preparada en la etapa (a) comprende entre 0,01 y 0,05, y preferentemente entre 0,01 y 0,03 equivalentes molares de catalizador con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente. Los valores inferiores a 0,01 ralentizan de manera drástica la velocidad de reacción, mientras que, por encima de 0,1 equivalentes molares, la cantidad de oligómeros formados es significativa.
- 15 La reacción utilizada en el procedimiento de la presente invención es una transesterificación que se ilustra en el Esquema 1 para isosorbida y carbonato de dimetilo.



Consecuentemente, es una reacción en equilibrio y, por ello, para lograr conversiones de dianhidrohexitol de aproximadamente el 100 % y 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) con altos rendimientos, el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha mediante destilación continua del alcohol formado en la reacción de transesterificación o del azeótropo que el alcohol pueda formar con el carbonato de dialquilo. La destilación continua puede llevarse a cabo bien a presión reducida o a presión atmosférica, preferentemente a presión atmosférica. La destilación puede llevarse a cabo utilizando una columna de rectificación con suficientes platos teóricos para retirar en la parte superior de la columna una corriente enriquecida en el alcohol formado en la reacción de transesterificación, o una corriente enriquecida en el azeótropo formado por el alcohol y el carbonato de dialquilo, como es el caso, por ejemplo, cuando se utiliza carbonato de dimetilo.

Mientras transcurre la destilación, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta continuamente desde un valor correspondiente al punto de ebullición de la mezcla de reacción o azeótropo formado hasta un valor correspondiente al punto de ebullición del carbonato de dialquilo utilizado a la presión de reacción. Este punto indica que la reacción ha concluido, es decir, la etapa (b) del procedimiento de la presente invención ha concluido. Como alternativa, el tiempo final de la reacción puede detectarse por espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) mediante monitorización de la desaparición de una banda característica. En el Ejemplo del Esquema 1, se puede monitorizar con respecto al tiempo la banda del hidroxilo de isosorbida a 3392 cm⁻¹, y cuando no hay más banda hidroxilo, la reacción ha concluido.

Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la invención comprende además la retirada del catalizador de transesterificación de la mezcla de reacción para evitar la formación de oligómeros durante la siguiente etapa del procedimiento de la invención.

Posteriormente, el procedimiento de la invención comprende además aislar el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato), que comprende retirar el carbonato de dialquilo sin reaccionar de la mezcla de reacción mediante evaporación a presión ambiente o al vacío.

En una realización preferida, el catalizador básico es sólido e insoluble en la mezcla de reacción y, por tanto, puede retirarse fácilmente del medio de reacción por filtración. A continuación, el filtrado resultante se somete además a evaporación a presión ambiente o al vacío dando el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) deseado.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato) así obtenido puede someterse además si se desea a una o más etapas de purificación convencionales, tal como una o más etapas de recristalización a partir de un disolvente adecuado o a destilación.

El procedimiento de la presente invención se ilustra a continuación mediante referencia a los ejemplos que pretenden ser solo ilustrativos y no han de interpretarse como limitantes de la presente invención de ninguna manera.

Ejemplos

Procedimiento general de síntesis de isosorbida di(metil carbonato)

- 5 Se introducen en un reactor de vidrio de 100 ml dotado de un agitador magnético, un termómetro y un condensador de reflujo, 10 g de isosorbida (0,0674 mol), y las cantidades de carbonato de dimetilo (DMC) y catalizador (carbonato de potasio o cesio) requeridas para proporcionar las concentraciones especificadas en los ejemplos. La mezcla de reacción se calienta a temperatura de reflujo con agitación durante 0,5 horas en un baño de glicerol mantenido a 100 °C. Durante este período de tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción disminuye continuamente indicando
- 10 que se está formando metanol. A continuación, el condensador de reflujo se sustituye por una columna de rectificación Vigreux con 18 platos teóricos conectada a un condensador y la reacción avanza mediante destilación continua de metanol o de la mezcla de metanol/DMC, hasta que la temperatura de la mezcla de reacción alcanza la correspondiente al punto de ebullición del DMC (90 °C). El flujo de calor a la mezcla de reacción se ajusta de modo que la temperatura de los vapores en la parte superior de la columna se mantenga siempre por debajo de 75 °C para evitar
- 15 una pérdida excesiva de DMC. La reacción finaliza cuando no se observa ninguna banda de hidroxilo mediante FTIR. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el catalizador se retira mediante filtración, la torta se lava con DMC y los filtrados combinados se evaporan al vacío para dar un residuo que se identificó mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN, y análisis elemental como isosorbida di(metil carbonato). El porcentaje de oligómeros se determinó mediante GPC y fue dependiente de la concentración del catalizador. El catalizador se recupera con un rendimiento de
- 20 al menos el 99 %.

Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) BRUKER AC de 400 MHz utilizando tetrametilsilano como referencia interna y dimetilsulfóxido deuterado como disolvente. Los espectros de FTIR se registraron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 2000. Los análisis elementales se llevaron a cabo en un analizador elemental rápido Thermo Finnigan 1112 Series (ThermoFisher Scientific).

25

Los siguientes datos se refieren al isosorbida di(metil carbonato) del Ejemplo 6 de más adelante:

- 30 Análisis elemental: Encontrado (%): C, 45,94; H, 5,36. Calc. (%) para C₁₀H₁₄O₈: C, 45,81; H, 5,38.
- FTIR $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (película): 2.961, 2.880, 1.749, 1.444, 1.349, 1.263, 1.100, 1.053, 1.011, 973, 933, 887, 867, 791.
- ¹H RMN (400 MHz, DMSO-6_d; Me₄Si) δ (ppm) 5,03 (c, 1 H, CH), 4,97 (dd, 1 H, CH), 4,81 (t, 1 H, CH), 4,46 (d, 1 H, CH), 3,94 (dd, 1 H (CH-O)), 3,80-3,81 (d, 3 H, CH₂ + 1 H de CH₂), 3,72 (s, 3 H, OCH₃), 3,71 (s, 3H, OCH₃).
- 35 ¹³C RMN (100 MHz, DMSO-6_d; Me₄Si) δ (ppm) 55,61 (OCH₃); 55,69 (OCH₃); 71,12 (CH₂-O); 73,09 (CH₂-O); 77,54 (CH-O); 81,44 (CH-O); 81,56 (CH-O); 86,09 (CH-O); 155,15 (C=O); 155,39 (C=O).

- La cantidad de isosorbida residual fue analizada por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) utilizando un detector ultravioleta (UV) y el contenido de oligómeros por GPC (cromatografía de permeación en gel) utilizando un equipo de Polymer Laboratories modelo PL-GPC-50 Plus provisto con un detector de índice de refracción. El eluyente fue tetrahidrofurano y se utilizaron patrones de poliestireno de Easy Cal PS-2 para obtener una curva de calibración de peso molecular con respecto a tiempo de elución con una columna Resipore de 300 x 7,5 mm a 40 °C. El contenido de los oligómeros también fue determinado por cromatografía de gases (GC) utilizando un equipo Varian modelo 450-GC provisto de un detector FID y una columna DB-WAX de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Las temperaturas del inyector y detector fueron 225 °C y 250 °C, respectivamente. La temperatura de horno empezó a 80 °C (2 min) y fue aumentándose a 15 °C/min hasta 260 °C y después se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos. Se utilizó helio a 1 ml/min como gas portador y etilenglicol como un patrón interno. La relación de división fue 1:10 y la concentración de muestra fue 2 g/l en acetonitrilo con un volumen de inyección de 10 μl . El tiempo de análisis fue de 19 min. Los contenidos en isosorbida di(metil carbonato) y oligómeros se calcularon como porcentajes correspondientes a las distribuciones de áreas como se hizo en la solicitud de patente US 2012/0041169.
- 40
- 45
- 50

Ejemplos 1 a 6

- 55 Síntesis de isosorbida di(metil carbonato) (IDMC)

Los Ejemplos 1 a 6 se realizaron siguiendo el procedimiento sintético general mencionado anteriormente utilizando 61,3 g de carbonato de dimetilo (10 equivalentes molares con respecto a isosorbida) y diferentes concentraciones de carbonato de potasio como se indica en la Tabla 1, en la que se indican también los resultados. Como puede observarse en la Tabla 1, comparando los porcentajes de oligómeros obtenidos mediante GPC y GC, esta última técnica analítica no es adecuada para analizar los contenidos de oligómeros en el producto porque subestima sus concentraciones.

60

Utilizando ahora los resultados de GPC, en los Ejemplos 1 a 4 se usaron concentraciones de catalizador como las reivindicadas en la solicitud de patente US 2012/0041169, lo que condujo a porcentajes de oligómeros del 17,5 % y superiores, y no por debajo del 5 % como indica tal solicitud.

65

Los resultados de GPC en la Tabla 1 muestran que el grado de polimerización medio (Nm) del producto obtenido disminuye a medida que disminuye la concentración de catalizador y, consecuentemente, el porcentaje de monómero (isosorbida di(metil carbonato)) aumenta cuando la concentración de catalizador disminuye.

- 5 Los resultados demuestran claramente que concentraciones de catalizador inferiores al 10 % molar (Ejemplos 5 y 6) dan isosorbida di(metil carbonato) con un contenido de oligómeros por debajo del 14 %.

Tabla 1. Relación molar de DMC/isosorbida = 10.

Ejemplo	[K ₂ CO ₃] (% molar respecto a isosorbida)	C (%)	Nm	Porcentajes (%)			
				GPC		GC	
				IDMC	Oligómeros	IDMC	Oligómeros
1	150	100	1,21	79,4	20,6	96,2	3,8
2	100	100	1,19	81,2	18,8	93,4	6,6
3	50	100	1,18	82,0	18,0	96,8	3,2
4	10	100	1,17	82,5	17,5	95,7	4,3
5	2	100	1,14	86,4	13,6	95,9	4,1
6	1	100	1,11	89,3	10,7	96,5	3,5

[K₂CO₃]: concentración de carbonato de potasio (% molar respecto a isosorbida); C: conversión de isosorbida; Nm: grado medio de polimerización del producto; IDMC: isosorbida di(metil carbonato); GC: cromatografía de gases.

10 Ejemplos 7-9

Se utilizó el procedimiento general utilizado en los Ejemplos 1 a 6, excepto que la relación molar (RM) de DMC/isosorbida fue 20, 30 y 40, y la concentración de K₂CO₃ fue del 2 % molar respecto a isosorbida. Los resultados se ofrecen en la Tabla 2. Como puede observarse, el contenido en oligómeros disminuye cuando MR aumenta, pero la influencia positiva del aumento de MR es mucho más inferior que la de la concentración decreciente de catalizador.

Tabla 2. Concentración de K₂CO₃ = 2 % molar respecto a isosorbida. Las concentraciones de IDMC y oligómeros se dan en porcentajes, como se obtienen por GPC.

Ejemplos	Relación molar de DMC/isosorbida	C (%)	Nm	IDMC	Oligómeros
5	10	100	1,14	86,4	13,6
7	20	100	1,09	91,0	9,0
8	30	100	1,08	92,1	7,9
9	40	100	1,07	92,7	7,3

C: conversión de isosorbida; Nm: grado medio de polimerización del producto; IDMC: isosorbida di(metil carbonato).

20 Ejemplos 10-11

Se empleó el procedimiento general descrito anteriormente pero utilizando carbonato de cesio como catalizador en lugar de carbonato de potasio y las relaciones molares de DMC/isosorbida y las concentraciones de carbonato de cesio especificadas en la Tabla 3, en la que también se incluyen los resultados.

Como puede observarse en la Tabla 3, cuando la concentración de carbonato de cesio es del 100 % molar respecto a isosorbida, la cantidad de isosorbida di(metil carbonato) obtenida (Ejemplo 11, 82,2 %) es de algún modo inferior a la obtenida con carbonato de potasio en las mismas condiciones (Ejemplo 5, 86,4 %) pero, en cualquier caso, la cantidad de oligómeros es de nuevo alta: 17,8 %.

Por el contrario, disminuyendo la cantidad de carbonato de cesio al 2 % molar respecto a isosorbida y aumentando la relación molar de DMC/isosorbida a 30, la cantidad de oligómeros disminuye drásticamente a menos del 5 %.

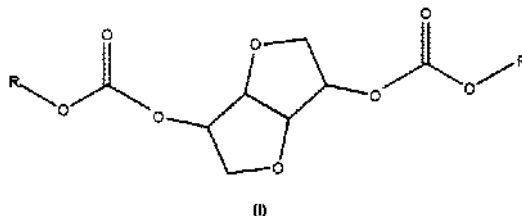
Tabla 3. Resultados obtenidos con carbonato de cesio como catalizador.

Ejemplos	[CS ₂ CO ₃] (% molar respecto a isosorbida)	Relación molar de DMC/isosorbida	C (%)	Nm	IDMC	Oligómeros
10	2	30	100	1,04	95,7	4,3
11	100	10	100	1,18	82,2	17,8

C: conversión de isosorbida; Nm: grado medio de polimerización del producto; IDMC: isosorbida di(metil carbonato).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato)s de fórmula (I) con una concentración de oligómeros inferior al 14 % y cuya pureza es superior al 85 %:



5 en la que cada R independientemente representa un grupo alquilo lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_6 , en particular, un grupo metilo o etilo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

10 (a) preparar una mezcla de reacción que consiste en al menos un dianhidrohexitol seleccionado entre el grupo que consiste en isosorbida, isomanida e isodida, al menos 2 equivalentes molares con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente, en al menos un carbonato de dialquilo de fórmula $R-O-C(=O)-O-R$, en la que R tiene el mismo significado indicado anteriormente, y de 0,01 a 0,05 equivalentes molares de un catalizador de transesterificación con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente, y

15 (b) calentar la mezcla de reacción hasta su temperatura de reflujo en un reactor equipado con una columna de rectificación que comprende una cantidad de platos de destilación teóricos suficiente para separar continuamente de la mezcla de reacción mediante destilación fraccionada el alcohol obtenido o el azeótropo que el alcohol forma con el carbonato de dialquilo presente en la mezcla de reacción.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo final de la reacción de la etapa b) se detecta mediante la monitorización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la desaparición de una banda de hidroxilo del dianhidrohexitol.

25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además la etapa de recuperar sustancialmente todo el catalizador de transesterificación de la mezcla de reacción.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además aislar el 1,4:3,6-dianhidrohexitol di(alquil carbonato).

30 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de reacción preparada en la etapa a) comprende de 0,01 a 0,03 equivalentes molares de un catalizador de transesterificación con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente en la mezcla.

35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de reacción preparada en la etapa a) comprende de 5 a 50 equivalentes de carbonato de dialquilo con respecto a la cantidad inicial de dianhidrohexitol.

40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de reacción preparada en la etapa a) comprende entre 5 y 40 equivalentes molares de carbonato de dialquilo con respecto a la cantidad inicial de dianhidrohexitol.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dianhidrohexitol es isosorbida.

45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de transesterificación es un catalizador básico.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el catalizador básico es sólido e insoluble en la mezcla de reacción.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador de transesterificación se selecciona entre el grupo que consiste en carbonato de potasio, carbonato de cesio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador de transesterificación es carbonato de potasio.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador de transesterificación es carbonato de cesio.