

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 187**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/06** (2006.01)

**C07C 69/96** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2008** **E 08708008 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015** **EP 2125693**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo**

30 Prioridad:

**23.01.2007 EP 07100959**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.09.2015**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER HEIDE, EVERT;  
NISBET, TIMOTHY MICHAEL;  
VAPORCIYAN, GARO GARBIS y  
VROUWENVELDER, CORNELIS LEONARDO  
MARIA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 546 187 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

Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un carbonato de diarilo por transesterificación de un alcohol aromático con un carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador de transesterificación.

Dicho procedimiento se conoce a partir del documento US-A 5.344.954. El documento describe un procedimiento en que el carbonato de dialquilo se convierte en dos etapas. En una primera etapa la transesterificación del carbonato de dialquilo con el alcohol aromático tiene lugar para dar carbonato de alquilarilo y el correspondiente alcohol de alquilo. El alcohol de alquilo se descarga después de la primera etapa y el carbonato de alquilarilo se manda a la segunda etapa donde tiene lugar la desproporción para dar carbonato de diarilo que se recupera por el fondo y el carbonato de dialquilo que se recupera por arriba del reactor en que se realiza la segunda etapa. En la segunda etapa también tiene lugar la transesterificación adicional del carbonato de alquilarilo con cualquier alcohol aromático que esté aún presente en la mezcla de reacción para dar carbonato de diarilo y alcohol de alquilo. El carbonato de dialquilo y el alcohol de alquilo que se recuperan en la segunda etapa se pasan a la primera etapa de manera que el carbonato de dialquilo puede hacerse reaccionar de nuevo y el alcohol de alquilo puede descargarse desde la primera etapa.

Como se describe en el documento US-A 5.344.954, se sabe que la reacción de transesterificación de carbonato de dialquilo y alcohol aromático es una reacción de equilibrio. El equilibrio de reacción limita la conversión, incluso a largos tiempos de residencia. Un desplazamiento del equilibrio puede por ejemplo, conseguirse eliminando producto de reacción. Por lo tanto las etapas se llevan a cabo como transesterificación contracorriente y destilación reactiva.

El documento US-A 5.344.954 describe una transesterificación contracorriente de carbonatos de dialquilo con alcohol aromático, en cuya transesterificación los carbonatos de dialquilo pueden ser carbonato de dimetilo y dietilo. El alcohol aromático se muestra como fenol. Los ejemplos muestran que bajo condiciones de reacción comparables la transesterificación del carbonato de dimetilo da por resultado una mayor conversión de fenol que la transesterificación de carbonato de dietilo. Por ejemplo, en los Ejemplos 2 y 8 se aplicaron condiciones de reacción similares en el mismo aparato en la transesterificación de carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, respectivamente. Bajo las condiciones mostradas la conversión de fenol fue significativamente mayor en el caso de carbonato de dimetilo que en el caso de carbonato de dietilo.

Los Ejemplos del documento US-A 4.554.110 también describen una transesterificación de carbonatos de dialquilo con fenol como el alcohol aromático, en cuya transesterificación los carbonatos de dialquilo son carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo. Los Ejemplos del documento US-A 4.554.110 se tratan adicionalmente a continuación.

Es un objeto de la invención proveer al experto con herramientas para llegar a una mayor conversión del alcohol aromático cuando se usa un carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) en comparación a cuando se usa carbonato de dimetilo.

Sorprendentemente se ha encontrado actualmente que la conversión de carbonatos de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) puede aumentarse más que la conversión de carbonato de dimetilo si la concentración de catalizador y/o el tiempo de residencia se eligen de manera que el producto de dicha concentración de catalizador y dicho tiempo de residencia (indicándose dicho producto como  $P_a$ ) es al menos 1,5 veces el producto de la concentración de catalizador y el tiempo de residencia para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol (indicándose dicho último producto como  $P_m$ ) a una cierta aproximación preestablecida al equilibrio (o porcentaje de equilibrio) para la última reacción de transesterificación. Se tratan a continuación ventajas adicionales de la presente invención, incluyendo los Ejemplos.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un carbonato de diarilo por transesterificación de un alcohol aromático con un carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador de transesterificación durante un periodo de tiempo  $[t_a]$ ,

en que el resto arilo se selecciona de grupos fenilo no sustituido y fenilo mono, di y tri-sustituido, en que el resto alquilo se selecciona de grupos alquilo  $C_2$  a  $C_4$  lineales o ramificados,

en que la concentración de catalizador se designa  $[c_a]$ , expresada como gramo de catalizador por gramo de alcohol aromático y carbonato de dialquilo,

en que el periodo de tiempo  $[t_m]$  y la concentración de catalizador  $[c_m]$  se determinan para llegar a una aproximación preestablecida al equilibrio para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol,

en que el producto  $[c_a]*t_a$  es al menos  $1,5*[c_m]*t_m$ , bajo por lo demás las mismas condiciones de reacción.

Se encontró que el producto  $[c_m]^{*t_m}$  (en adelante denominado como  $P_m$ ) influye en la conversión de carbonato de dimetilo, como se demuestra en los Ejemplos posteriores. Si  $P_m$  se multiplica por un cierto factor ( $>1$ ) la conversión aumenta. Además la conversión de carbonatos de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) está influida por el producto  $[c_a]^{*t_a}$  (en adelante denominado como  $P_a$ ), como también se demuestra en los Ejemplos posteriores. Sorprendentemente, se encontró que cuando  $P_a$  y  $P_m$  tenían el mismo valor y  $P_a$  se multiplicaba por el mismo factor ( $>1$ ), el aumento en la conversión del carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) es proporcionalmente mayor, más específicamente a valores  $P$  relativamente altos.

La invención provee al experto con herramientas para llegar a una mayor conversión del alcohol aromático cuando se usa un carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ). Esto es muy sorprendente ya que la técnica anterior (por ejemplo, el documento US-A 5.344.954 mencionado anteriormente) sugiere que la conversión de alcohol aromático es significativamente menor cuando dicho carbonato de alquilo se usa en vez de carbonato de dimetilo.

De acuerdo con la invención,  $P_a$  es al menos  $1,5 \cdot P_m$ . Además, según la invención, dicho  $P_m$  se determina para llegar a una aproximación preestablecida al equilibrio para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol.

La reacción entre un alcohol aromático y un carbonato de dialquilo tiene lugar en dos etapas. La primera etapa es la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dialquilo a carbonato de alquilarilo y alcohol. Esta reacción está seguida por la desproporción del carbonato de alquilarilo a carbonato de diarilo y alcohol. La primera reacción (transesterificación) tiene el equilibrio más desfavorable.

Con dicho término "aproximación preestablecida al equilibrio" se entiende el porcentaje de equilibrio para la reacción de transesterificación en cuestión, que es decir la extensión (en %) al que el equilibrio debería alcanzarse para dicha reacción. En otras palabras, dicha aproximación preestablecida al equilibrio presenta la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de equilibrio (\%)} = (K/K_{eq}) \cdot 100.$$

Para la reacción específica anterior, en donde se usa carbonato de dimetilo, dicha  $K$  tiene la siguiente definición:

$$K = ([\text{carbonato de metilarilo}] \cdot [\text{metanol}]) / ([\text{carbonato de dimetilo}] \cdot [\text{alcohol aromático}]).$$

Dicha  $K$  y la conversión de reactivos están relacionados. A mayor  $K$ , más productos se forman y por consiguiente mayor es la conversión.  $K_{eq}$  es la constante de equilibrio que es  $K$  al equilibrio. A partir de la constante de equilibrio puede determinarse la conversión máxima de los reactivos.

Se sabe que la reacción del alcohol aromático, por ejemplo, fenol, con carbonato de dimetilo es una reacción de equilibrio. La constante de equilibrio se ha determinado y se ha descrito en diversas publicaciones. Por ejemplo, el documento US 5.426.207 describe la producción de carbonato de diarilo ejemplificado por la producción de carbonato de difenilo por la reacción de fenol con carbonato de dimetilo. Para la reacción de transesterificación de fenol con carbonato de dimetilo a carbonato de metilfenilo y metanol esta memoria describe como un valor típico de la constante de equilibrio un resultado de  $2,6 \cdot 10^{-3}$ . Para la reacción de desproporción se describe un valor típico de  $2,35 \cdot 10^{-1}$ . El artículo científico en Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1897-1914 por W B Kim et al., describe que la constante de equilibrio para esta reacción de transesterificación es  $3 \cdot 10^{-4}$  a 453 K. Se apreciará que la constante de equilibrio puede ser dependiente de las condiciones de reacción, incluyendo temperatura y concentraciones no ideales.

Así, de acuerdo con la presente invención,  $P_a$  para la conversión del carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) se determina por una aproximación preestablecida al equilibrio (o conversión preestablecida) para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol.

Para la presente invención se ha encontrado que se obtienen buenos resultados cuando la aproximación preestablecida al equilibrio para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol oscila de 70 a 100%, es decir, cuando  $(K/K_{eq}) \cdot 100$  para dicha reacción oscila de 70 a 100%. Preferiblemente, dicho intervalo es de 70 a menos de 100%, más preferiblemente 80 a menos de 100% y lo más preferiblemente 90 a menos de 100%. Esto se ejemplificará ahora.

En los Ejemplos posteriores, se ha determinado para la reacción de carbonato de dimetilo con fenol que se alcanza el 90% de equilibrio a un  $P_m$  de 1,05. Por lo tanto, en el caso donde la aproximación al equilibrio para la transesterificación de fenol con carbonato de dimetilo a carbonato de metilfenilo y metanol se preestablece a 90%, entonces según la invención  $P_a$  para la reacción de carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) con fenol es al menos 1,58 ( $=1,5 \cdot 1,05$ ).

Se ha encontrado además que la conversión del alcohol aromático puede optimizarse cuando la reacción, en donde el carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) es el carbonato de dialquilo, llega más cerca de su equilibrio. Preferiblemente, el factor por el que  $P_m$  se multiplica se elige de tal manera que dicha reacción se hace marchar a al menos el 50% del equilibrio, más preferiblemente a al menos el 55% del equilibrio, más preferiblemente a al menos el 60% del equilibrio, más preferiblemente a al menos el 70% del equilibrio, más preferiblemente a al menos el 80% del

equilibrio, más preferiblemente a al menos el 90% del equilibrio y lo más preferiblemente a al menos el 95% del equilibrio. Esto se ejemplificará ahora por medio de la reacción de carbonato de dietilo con fenol.

En los Ejemplos posteriores, se ha determinado para la reacción de carbonato de dietilo con fenol que el 50% del equilibrio se alcanza a un  $P_a$  de aproximadamente 1,9. Además, se ha determinado, como ya se menciona anteriormente, que para la reacción de carbonato de dimetilo con fenol el 90% del equilibrio se alcanza a un  $P_m$  de 1,05. Por lo tanto, en el caso donde la aproximación al equilibrio para la transesterificación de fenol con carbonato de dimetilo a carbonato de metilfenilo y metanol se preestablece al 90%, el factor por el cual  $P_m$  se va a multiplicar es aproximadamente 1,8 ( $=1,9/1,05$ ) para llegar al 50% del equilibrio para la transesterificación de fenol con carbonato de dietilo a carbonato de etilfenilo y metanol.

- 5
- 10 Se han alcanzado buenos resultados cuando el factor por el cual  $P_m$  se multiplica varió entre 1,5 y 500 de manera que el producto  $[c_a]*t_a$  es 1,5 a 500 veces  $[c_m]*t_m$ , bajo por lo demás las mismas condiciones de reacción. Preferiblemente, el factor se seleccionó del intervalo de 2 a 75.

15 El producto  $P_a$  puede seleccionarse dentro de amplios intervalos. El experto será capaz de seleccionar una concentración de catalizador adecuada y un tiempo de residencia adecuado para llegar a una conversión factible y práctica de los reactivos. Valores adecuados para  $P_a$  ( $=[c_a]*t_a$ ) incluyen valores de 0,1 a 100, preferiblemente de 0,5 a 50, expresándose  $c_a$  en g/g y  $t_a$  en segundos. Por ejemplo,  $P_a$  puede ser mayor que 1,7, o puede ser al menos 1,8 o al menos 1,9 o al menos 2,0 o al menos 3,0 o al menos 4,0, especialmente donde el carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) es carbonato de dietilo. Además,  $P_a$  puede ser mayor que 8,5, o puede ser al menos 8,6 o al menos 8,7 o al menos 8,8 o al menos 9,0, o al menos 10,0, especialmente donde el carbonato de dialquilo ( $C_2-C_4$ ) es carbonato de diisopropilo.

20

25 El alcohol aromático se selecciona de fenol no sustituido o fenol mono, di o tri-sustituido. Los sustituyentes en el resto fenilo pueden seleccionarse de un amplio intervalo de grupos orgánicos. Sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo  $C_1-C_4$ , grupos alcoxi  $C_1-C_4$  y haluros. Son ejemplos los grupos metilo, etilo, metoxi y etoxi. Los sustituyentes pueden estar presentes en cualquier posición en el anillo. Por tanto, compuestos de fenol sustituidos adecuados incluyen o-, m- o p-cresol, o-, m- o p-etilfenol, o-, m- o p-clorofenol, o-, m- o p-metoxifenol, 2,3-, 2,4- y 3,4-dimetilfenol. Preferiblemente el alcohol aromático es fenol no sustituido.

30 El carbonato de dialquilo que se usa como material de partida para el procedimiento actual es un carbonato de dialquilo en que los restos alquilo se han seleccionado de restos alquilo  $C_2-C_4$  lineales o ramificados. Se prefieren restos etilo, propilo, isopropilo y n-butilo. Se usa lo más preferiblemente carbonato de dietilo o carbonato de diisopropilo como material de partida. Preferiblemente, cuando el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo la reacción se lleva a cabo de manera que el producto  $[c_a]*t_a$  es al menos  $3*[c_m]*t_m$ . Por otro lado, se ha encontrado que cuando la reacción se lleva a cabo con carbonato de diisopropilo, el producto  $[c_a]*t_a$  es preferiblemente al menos  $20*[c_m]*t_m$ .

35 Como se menciona anteriormente, los Ejemplos del documento US-A 4.554.110 también describen una transesterificación de carbonatos de dialquilo con fenol como el alcohol aromático, en cuya transesterificación los carbonatos de dialquilo son carbonato de dimetilo y dietilo. Los Ejemplos 4, 5, 6, 9 y 10 del documento US-A 4.554.110 es el único conjunto de Ejemplos en donde las únicas variables fueron las tres siguientes: (1) tipo de carbonato, (2) cantidad de catalizador y (3) tiempo de reacción. Véase la Tabla 1 posterior, a continuación de cuya tabla también se explican algunas de las abreviaturas usadas a lo largo de la presente memoria. En adelante, el término "Ejemplos" en relación al documento US-A 4.554.110 se refiere a los Ejemplos 4, 5, 6, 9 y 10 del documento US-A 4.554.110 solo.

40

Tabla 1

Ejemplo en el documento US-A 4.554.110	DAC	Cantidad de catalizador (g) = A	Tiempo de reacción (h) = B	Rendimiento de EPC o MPC (% en moles) = C	Rendimiento de DPC (% en moles) = D	Rendimiento de DPC, del teórico (% en moles)	Rendimiento total (% en moles) = C + D	P <sub>DEC</sub> = A*B	P <sub>DMC</sub> = A*B
4	DEC	4	5	10,3	4,4	10,5	14,7	20	-
5	DEC	4	7	9,8	6,8	16,3	16,6	28	-
6	DEC	4	23	5,0	26,1	62,4	31,1	92	-
9	DMC	4	24	0	16,0	67,8	16,0	-	96
10	DMC	1	24	0	15,7	67,2	15,7	-	24

- DAC = carbonato de dialquilo; DEC = carbonato de dietilo; DMC = carbonato de dimetilo; EPC = carbonato de etilfenilo; MPC = carbonato de metilfenilo; DPC = carbonato de difenilo; EtOH = etanol; MeOH = metanol; PhOH = fenol.
- El tiempo de reacción no incluye el periodo (de 1 hora) de adición del DAC.

En los Ejemplos del documento US-A 4.554.110, se usan 0,25 moles de DAC y 2 moles de fenol. En otras palabras, hay un exceso molar de 1,5 moles de fenol, ya que por 1 mol de DAC se necesitan 2 moles de fenol para convertir DAC en DPC. Como el fenol está en exceso, el rendimiento máximo teórico de DPC es 0,25 moles, asumiendo que no se elimina DAC. Sin embargo, para esos Ejemplos donde el DAC era DMC (Ej. 9-10), dicha suposición no es correcta, como se trata adicionalmente a continuación (eliminación de DMC por medio de azeótropo con MeOH). La secuencia de reacción es como sigue:

Transesterificación:  $2 \text{ PhOH} + 2 \text{ DAC} \rightarrow 2 [\text{EPC o MPC}] + 2 \text{ alcoholes}$

Desproporción:  $2 [\text{EPC o MPC}] \rightarrow \text{DPC} + \text{DAC}$

Reacción neta:  $2 \text{ PhOH} + \text{DAC} \rightarrow \text{DPC} + 2 \text{ alcoholes}$

La tabla 1 en el documento US-A 4.554.110 menciona el rendimiento del intermedio EPC o MPC y el rendimiento del DPC (véase también la Tabla 1 anterior). Ambos rendimientos tales se han determinado a partir de una mezcla que no contiene más el alcohol (EtOH o MeOH) ya que éste se elimina de forma continua a partir de la mezcla de reacción por destilación (durante la reacción), y que ninguno contuvo el fenol restante ya que la mezcla de reacción se vació bajo vacío aspirador de agua (después de la reacción). El rendimiento total del EPC o MPC intermedio y el DPC se menciona también en la Tabla 1 anterior. Para ninguno de los Ejemplos, el rendimiento total es 100%. Esto significa que la mezcla a partir de la que se determinaron los rendimientos también comprendía otros componentes, tales como el catalizador (que no se había eliminado) y subproductos no identificados. En la base de los datos dados en el documento US-A 4.554.110 para los Ejemplos, no es posible comparar la conversión de DEC con la conversión de DMC ya que estas conversiones no pueden determinarse a partir de los datos dados.

Además, la Tabla 1 en el documento US-A 4.554.110 menciona el rendimiento del DPC en base al rendimiento máximo teórico (véase también la Tabla 1 anterior). En vista de los datos limitados dados en el documento US-A 4.554.110, no es posible verificar si el último rendimiento se ha calculado correctamente. Sin embargo, puede determinarse que hay una inconsistencia entre el "rendimiento de DPC" y el "rendimiento de DPC, del teórico". Si se asume que para todos los Ejemplos (tanto DMC como DEC), el rendimiento máximo teórico de DPC es el mismo, a saber 0,25 moles (véase también anteriormente), entonces el "rendimiento de DPC, del teórico" para el Ejemplo 6 debería haber sido mayor que aquellos para los Ejemplos 9 y 10, ya que el "rendimiento de DPC" para el Ejemplo 6 fue mayor. Por lo tanto, dicho "rendimiento de DPC, del teórico" no puede usarse con propósito comparativo.

En las últimas dos columnas de la Tabla 1 anterior, se menciona el producto ( $P_{\text{DEC}}$  para Ej. 4-6 y  $P_{\text{DMC}}$  para Ej. 9-10) de la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. No es correcto comparar los productos  $P_{\text{DEC}}$  y  $P_{\text{DMC}}$  para los Ejemplos 6 y 10, entre otras por las siguientes razones:

(1) Los rendimientos no son idénticos.

(2) No puede basarse en "Rendimiento de DPC, del teórico" por la inconsistencia mencionada anteriormente.

(3) El rendimiento de un producto es diferente de la conversión de un material de partida usado para hacer ese producto.

De hecho,  $P_{\text{DEC}}$  para el Ejemplo 6 es 3,8 ( $=92/94$ ) veces mayor que  $P_{\text{DMC}}$  para el Ejemplo 10. Sin embargo, entre otras por las razones mencionadas anteriormente, esto no quita la novedad de la presente invención según la cual  $P_a$  es al menos  $1,5 * P_m$ .

Además, si en vez del "rendimiento de DPC, del teórico" se usa el "rendimiento total" (8ª columna de la Tabla 1 anterior), se obtienen otros resultados de comparación. Dicho "rendimiento total" no solo comprende DPC (producto final) sino también EPC o MPC (intermedio). Por lo tanto, dicho "rendimiento total" está más en línea con, aunque aún no es lo mismo que, conversión de DAC. El "rendimiento total" del Ejemplo 5 (16,6% en moles) está más cerca del "rendimiento total" de los Ejemplos 9 y 10 (donde los rendimientos difieren por solo 0,3%, es decir, 16,0 y 15,7% en moles, respectivamente).  $P_{\text{DEC}}$  para el Ejemplo 5 es casi igual que  $P_{\text{DMC}}$  para el Ejemplo 10, mientras que es 3,4 ( $=96/28$ ) veces menor que  $P_{\text{DMC}}$  para el Ejemplo 9. Por esta razón solo, dichos Ejemplos tampoco pueden estar destruyendo la novedad de la presente invención según lo cual  $P_a$  es al menos  $1,5 * P_m$ .

Hay otra razón por la que los Ejemplos de documento US-A 4.554.110 no pueden usarse para la comparación con la invención de la presente aplicación. En dichos Ejemplos, no hay cuestión de un sistema cerrado. A saber, durante la reacción el alcohol liberado se eliminó de forma continua por destilación (a una temperatura de 180°C). Está claro para un experto que el MeOH en los Ejemplos 9-10 forma un azeótropo con DMC (teniendo dicho azeótropo un punto de ebullición de 63°C), mientras que el EtOH en los Ejemplos 4-6 no forma un azeótropo con DEC. Por lo tanto, en los Ejemplos 4-6, el DAC permanece en el sistema de reacción mientras que en los Ejemplos 9-10 al menos parte del DAC se elimina. Además, como no se describe en el documento US-A 4.554.110 que el DMC eliminado en los Ejemplos 9-10 se separase del MeOH y después se reciclase de vuelta a la reacción, parece que en los Ejemplos 9-10 menos DAC estuvo disponible para la conversión que en los Ejemplos 4-6. Sin embargo, no hay forma de determinar en base a la información dada en el documento US-A 4.554.110, cuanto DMC se eliminó y cuanto permaneció disponible dentro del sistema de reacción. Lo precedente deja la comparación de los Ejemplos 4-

6 con los Ejemplos 9-10 inútil. Además, la eliminación de DAC habría sido responsable de la falta de MPC al final de la reacción en los Ejemplos 9-10, ya que la eliminación de uno de los productos de la segunda reacción (desproporción), a saber DMC, daría por resultado una mayor conversión por unidad de tiempo (es decir, más DPC, menos DMC).

- 5 En conclusión, un experto no puede derivar del documento US-A 4.554.110 la medida técnica de la presente invención, que implica que el producto  $[c_a] \cdot t_a$  es al menos  $1,5 \cdot [c_m] \cdot t_m$ . Por lo tanto, dicha medida no está descrita en el documento US-A 4.554.110, ni de forma explícita ni de forma implícita.

La selección de los catalizadores de transesterificación que se van a usar en el presente procedimiento no es crítica. Cualquier catalizador de transesterificación puede usarse. Se conocen muchos catalizadores. El documento US-A 5.344.954 describe una larga lista, que incluyen los catalizadores que se conocen a partir de una variedad de documentos de la técnica anterior. Catalizadores adecuados incluyen óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos. Sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos incluyen carboxilatos, carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino. El metal se selecciona preferiblemente de sodio, potasio, magnesio y calcio, prefiriéndose específicamente sodio y potasio. Catalizadores preferidos son hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio o potasio, y alcoholatos, tal como metanolato o etanolato de sodio o potasio.

Catalizadores adicionales pueden ser compuestos metálicos ácido de Lewis, tales como  $AlX_3$ ,  $TiX_3$ ,  $TiX_4$ ,  $VX_5$ ,  $ZnX_2$ ,  $FeX_3$  y  $SnX_4$ , seleccionándose X del grupo que consiste en hidrógeno, grupos acetoxi, alcoxi o arilalcoxi. El catalizador más preferido de este grupo es tetraalcoxititanio con el grupo alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos tetrametóxido de titanio, dimetóxido de titanio, dietóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio. El grupo alcóxido puede ser lineal o ramificado en donde se prefieren los grupos alcóxido lineales.

Otro tipo de catalizadores incluye compuestos de plomo que comprenden grupos carbonato, carboxilato, hidróxido y fosfina. Son ejemplos acetato de plomo y carbonato de plomo.

Combinaciones de los tipos anteriores de catalizadores también son posibles, como se muestra en el documento US-A 5.334.954. Catalizadores adicionales se describen en el documento US-A 5.747.609.

También son factibles catalizadores heterogéneos. Catalizadores adecuados incluyen los descritos en el documento US-A 5.344.954, en concreto óxidos mixtos de silicio y titanio y dióxidos de titanio.

Pueden usarse cantidades menores de catalizador. En general las concentraciones de catalizadores ( $c_a$ ) pueden variar de 0,001 a 2% en peso, en base al peso total de los reactivos, es decir, carbonato de dialquilo y alcohol aromático. Las concentraciones preferidas incluyen 0,005 a 1% en peso, siendo las concentraciones más preferidas de 0,01 a 0,5% en peso.

Aunque la conversión de carbonato de dialquilo a carbonato de diarilo necesita dos moléculas de alcohol aromático por molécula de carbonato de dialquilo no es necesariamente ventajoso emplear cantidades estequiométricas de alcohol aromático y carbonato de dialquilo. Como la reacción está sometida a equilibrio no todos los reactivos reaccionarán al completo. Por tanto, en la práctica es deseable el reciclado de reactivos no convertidos. Una ventaja sorprendente de la presente invención es que el número de reciclados puede reducirse considerablemente, como se demuestra en los Ejemplos posteriores.

Si se está usando un exceso de alcohol aromático, se va a reciclar alcohol aromático no convertido. En caso de una cantidad subestequiométrica de alcohol aromático, una fracción significativa de carbonato de dialquilo se recicla de forma adecuada. Por lo tanto, la relación molar de alcohol aromático a carbonato de dialquilo oscila preferiblemente de 0,2:1 a 10:1. Como el reciclado de carbonato de dialquilo se lleva a cabo más fácilmente que el reciclado del alcohol aromático, la relación molar de alcohol aromático a carbonato de dialquilo oscila preferiblemente de 0,2:1 a 2:1. Cuando se usa un exceso de alcohol aromático, la relación molar de alcohol aromático a carbonato de dialquilo oscila preferiblemente de 2,5:1 a 10:1.

Se han descrito condiciones de reacción adecuadas en los documentos US-A 5.344.954 y US-A 5.747.609. La temperatura de reacción puede variarse dependiendo del carbonato de dialquilo usado y el carbonato de diarilo producido. En general, la temperatura de reacción puede oscilar de 50 a 350°C, preferiblemente de 120 a 280°C. La presión de reacción no es crítica tampoco y puede seleccionarse en amplios intervalos. Es factible llevar a cabo la reacción a presión sub-atmosférica, atmosférica y super-atmosférica. La presión de reacción es generalmente de 0,01 a 100 bar (1 kPa a 10 MPa), preferiblemente de 1 a 50 bar.

El tiempo de reacción oscila adecuadamente de 2 minutos (120 s) a 50 horas ( $180 \cdot 10^3$  s), preferiblemente de 5 minutos a 25 horas ( $0,3 \cdot 90 \cdot 10^3$  s), más preferiblemente de 10 minutos a 12,5 horas ( $0,6 \cdot 45 \cdot 10^3$  s).

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo adecuadamente en un modo de carga. Esto permitirá que el experto determine la concentración deseada de catalizador y el tiempo de reacción deseado. El inconveniente de una reacción por cargas es evidentemente la necesidad de llenar y vaciar el recipiente de reacción usado. Es por tanto ventajoso realizar el presente procedimiento como un proceso continuo. De tal modo las

cantidades deseadas de alcohol aromático y carbonato de dialquilo se alimentan de forma continua en una primera zona de reacción. Preferiblemente, el procedimiento según la invención se realiza en dos etapas, la primera etapa que es un procedimiento de esterificación y la segunda etapa que es un procedimiento de desproporción. Como se ha descrito en el documento US-A 5.344.954 en la etapa de esterificación el alcohol aromático reacciona con el carbonato de dialquilo a carbonato de alquilarilo y alcohol de alquilo. El alcohol de alquilo se elimina de la mezcla de reacción resultante. De forma adecuada, el procedimiento se lleva a cabo en un modo de destilación reactiva. La forma de llevar a cabo dicho modo se ha descrito también en el documento US-A 5.344.954.

Cuando el catalizador usado en dicho proceso continuo es homogéneo la concentración de catalizador  $c_a$  se calcula como la cantidad de catalizador por unidad de tiempo pasado en la primera zona de reacción por las cantidades combinadas de carbonato de dialquilo y alcohol aromático alimentado en la primera zona de reacción en la misma unidad de tiempo. El periodo de tiempo ( $t_a$ ) en que el carbonato de dialquilo se hace reaccionar en presencia de un catalizador de transesterificación es proporcional a la velocidad espacial por hora en peso. El catalizador se pasa normalmente con el resto de la mezcla de reacción, incluyendo carbonato de dialquilo sin reaccionar, carbonato de alquilarilo y alcohol aromático a una segunda zona de reacción en que la desproporción de carbonato de alquilarilo a carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo tiene lugar. En la segunda zona de reacción además de la transesterificación adicional de carbonato de alquilarilo con el alcohol aromático al carbonato de diarilo puede tener lugar. La mezcla de reacción resultante de los mismos generalmente incluye carbonato de dialquilo, carbonato de diarilo, alcohol aromático y alcohol de alquilo. Esta mezcla se separa normalmente en una fracción superior que contiene el carbonato de dialquilo y alcohol de alquilo. La fracción inferior generalmente comprende el alcohol aromático y el carbonato de diarilo. Las dos fracciones pueden someterse posteriormente a etapas de separación adicionales, tales como destilación, para separar el alcohol de alquilo del carbonato de dialquilo y el alcohol aromático del carbonato de diarilo, respectivamente. Cualquier catalizador que se descarga de la segunda zona de reacción se separa de forma adecuada de la fracción inferior.

Cuando el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo, el catalizador se inmoviliza generalmente en la primera zona de reacción. El catalizador, por lo tanto, no se arrastra con el producto y se pasa a la segunda zona de reacción. En vez de esto el catalizador permanece en la primera zona de reacción. Pueden conseguirse fácilmente variaciones en  $c_a$  variando la cantidad de catalizador. Otra forma de influir P es variar la velocidad espacial por hora en peso de los reactivos. Un segundo catalizador puede estar presente en la segunda zona de reacción.

En la zona de desproporción cualquiera de los catalizadores de transesterificación mencionados anteriormente pueden estar presentes. Por cuestión de conveniencia el mismo catalizador homogéneo se usa de forma adecuada. En caso de un catalizador heterogéneo el uso del mismo u otro catalizador heterogéneo puede contemplarse. Por otro lado, también el uso de uno de los catalizadores homogéneos es factible.

El carbonato de diarilo producido en el procedimiento de la presente invención se usa de forma adecuada en la preparación de policarbonatos mediante la polimerización con un compuesto dihidroxi aromático, preferiblemente con Bisfenol A.

La invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes experimentos.

### Ejemplos

Para mostrar las ventajas de la presente invención se llevaron a cabo un número de experimentos en carga usando fenol como alcohol aromático, como se resume en la Tabla 2. En los Exp. núms. 1-2, el carbonato de dialquilo era carbonato de dimetilo (DMC), que no está de acuerdo con la invención. En los Exp. núms. 3-8 y 9-16, respectivamente, el carbonato de dialquilo era carbonato de dietilo (DEC) y carbonatos de diisopropilo (DiPC), respectivamente, que está de acuerdo con la invención.

En un reactor de acero inoxidable (autoclave) se mezclaron fenol, carbonato de dialquilo y tetra(n-butil)titanio (catalizador de transesterificación) a una temperatura constante de 180°C. La relación molar de carbonato de dialquilo a fenol fue 1:3. La cantidad de catalizador (en mg/g de reactivos) y el tiempo de residencia (en s) se muestran en la Tabla 2. El producto de dicha cantidad de catalizador y tiempo de residencia (en g.s/g de reactivos) se muestra también en la Tabla 2.

En los experimentos de estos Ejemplos, se usó un sistema de reacción cerrado. Hubo la cuestión de una reacción (carga) en donde todos los materiales de partida y productos (intermedios) permanecían en el sistema de reacción. En dichos experimentos, se usó un autoclave de carga de 250 ml. No se usó reflujo con enfriamiento. Durante los experimentos, el autoclave estuvo aproximadamente medio lleno de líquido. Antes de calentar hasta la temperatura de reacción de 180°C, la tapa del tanque se enjuagó con nitrógeno (aproximadamente 1 bara). Entonces se añadieron el fenol y el catalizador. El autoclave, que contiene fenol y catalizador, se selló y se calentó hasta dicha temperatura. El carbonato de dialquilo (DAC) se puso en otro recipiente y también se calentó a dicha temperatura. A  $t = 0$ , se comenzó la inyección del DAC en el autoclave por su propia presión de vapor. Pequeñas muestras (1 ml) del líquido de reacción se eliminaron periódicamente y se analizaron. Es decir, se determinaron las cantidades de

carbonato de alquilfenilo, alcohol, fenol (PhOH) y carbonato de dialquilo. En base a dichas cantidades, se determinó el cociente K, siendo dicho K

$$\frac{([\text{carbonato de alquilfenilo}] \cdot [\text{alcohol}])}{([\text{carbonato de dialquilo}] \cdot [\text{PhOH}])}$$

- 5 Los valores para K como se determinan experimentalmente se muestran en la Tabla 2, que también muestra el porcentaje de equilibrio que se alcanzó en cada caso y que está relacionado con K como sigue:

$$\text{Porcentaje de equilibrio (\%)} = (K/K_{\text{eq}}) \cdot 100.$$

Tabla 2

Exp. núm.	Carbonato de dialquilo	Catalizador (mg/g)	Tiempo de residencia (s)	P (g.s/g)	Porcentaje de equilibrio (%)	K ( $\cdot 10^{-3}$ )
1	DMC	0,6	1750	1,05	90	1,86
2	DMC	0,6	3500	2,10	99	2,05
3	DEC	1,1	955	1,05	26	1,1
4	DEC	1,1	1910	2,10	53	2,3
5	DEC	1,1	3910	4,30	90	3,9
6	DEC	0,67	1570	1,05	22	1,0
7	DEC	0,67	3140	2,10	47	2,0
8	DEC	0,67	7200	4,82	90	3,9
9	DiPC	1,76	600	1,06	1	0,05
10	DiPC	1,76	1200	2,11	2	0,12
11	DiPC	1,76	2400	4,22	6	0,34
12	DiPC	1,76	18500	32,56	90	5,5
13	DiPC	2,48	420	1,04	1	0,05
14	DiPC	2,48	840	2,08	2	0,14
15	DiPC	2,48	1680	4,17	6	0,37
16	DiPC	2,48	14000	34,72	90	5,5

- 10 Las comparaciones entre los experimentos con la misma P para un carbonato de dialquilo dado muestran que las conversiones o K (y porcentajes de equilibrio que están relacionados con ellas) son muy similares, en los errores experimentales. Comparar por ejemplo el Exp. núm. 3 con el Exp. núm. 6.

- 15 En los presentes Ejemplos,  $K_{\text{eq}}$  para la reacción de transesterificación de DEC y fenol se determinó experimentalmente para ser  $4,3 \cdot 10^{-3}$ , aproximadamente 2 veces mayor que el  $K_{\text{eq}}$  para la reacción de transesterificación de DMC y fenol como se determinó bajo las mismas circunstancias. Esto se muestra en la Tabla 3 y en la Fig. 1.  $K_{\text{eq}}$  para la reacción de DiPC y fenol también se muestra en la Tabla 3.

- 20 La Fig. 1 comprende un gráfico en donde P (en g.s/g), que es el producto de la concentración de catalizador y el tiempo de residencia, se representa frente a K como se determina experimentalmente, para las reacciones de DMC y DEC con fenol. Las dos representaciones en dicho gráfico se hicieron asumiendo una aproximación de primer orden al equilibrio. Los valores  $K_{\text{eq}}$  de  $2,1 \cdot 10^{-3}$  y  $4,3 \cdot 10^{-3}$  para las reacciones de transesterificación de fenol con DMC y DEC, respectivamente, se muestran como líneas horizontales en dicho gráfico. La relación entre K y P, como se determina de la forma anterior, se muestra también en la Tabla 3. La Tabla 3 menciona la misma relación (determinada de la misma forma) para la reacción de DiPC y fenol.

Tabla 3

Carbonato de dialquilo (DAC)	"e" = aproximadamente 2,72
DMC	$K_{eq} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ $K = K_{eq} (1 - e^{(0,25-2,1P)})$ $P = (0,25 + \ln [K_{eq}] - \ln [K_{eq} - K]) / 2,1$
DEC	$K_{eq} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ $K = K_{eq} (1 - e^{(0,25-0,5P)})$ $P = (0,25 + \ln [K_{eq}] - \ln [K_{eq} - K]) / 0,5$
DiPC	$K_{eq} = 5,9 \cdot 10^{-3}$ $K = K_{eq} (1 - e^{(0,25-0,08P)})$ $P = (0,25 + \ln [K_{eq}] - \ln [K_{eq} - K]) / 0,08$

5 Los experimentos muestran que mientras que el doblaje de P en caso de DMC solo provocó un aumento en la conversión, como es evidente por K, de aproximadamente 10%, el doblaje del mismo P en caso de DEC o DiPC dio por resultado el 100% o más de aumento del nivel al equilibrio. Esto se representa también en la Fig. 1 para las reacciones de DMC y DEC con fenol. Es decir, cuando  $P_a$  (para DEC) y  $P_m$  (para DMC) tienen el mismo valor y  $P_a$  y  $P_m$  se multiplican entonces por el mismo factor ( $>1$ ), el aumento en la conversión (es decir, K) de DEC es proporcionalmente mayor, más específicamente a valores de P relativamente altos.

10 Además, los experimentos muestran que, como es evidente por un mayor valor de K, más específicamente a valores P relativamente altos, una mayor conversión total es alcanzable en el caso de DEC y DiPC que en el caso de DMC. Este efecto ventajoso de la presente invención se visualiza claramente en la Fig. 1. En referencia al gráfico en dicha Fig. 1, a por ejemplo 90% del equilibrio, que es decir a  $K = 1,9 \cdot 10^{-3}$  (para la reacción de DMC) y  $K = 3,9 \cdot 10^{-3}$  (para la reacción de DEC),  $P_a$  para la reacción de DEC (aproximadamente 5,2) es de hecho mayor que P para la reacción de DMC (aproximadamente 1,2). Generalmente, una mayor P se considera que es desventajoso, porque se necesita más catalizador y/o mayor tiempo de residencia. Por otro lado, sin embargo, los actuales inventores encontraron que a esta mayor P para la reacción de DEC, la conversión (es decir K) es sustancialmente mayor que la que podría obtenerse en la reacción de DMC al mismo o menor valor P.

20 Los presentes experimentos se llevaron a cabo como una reacción por cargas en donde la mezcla de reacción no se recicló sobre el reactor. En otras palabras, solo hubo "un paso". Usar DEC así se traduce en una mayor conversión "por paso" que usando DMC. Esto indica que, porque se convierte más en un paso, menos mezcla de reacción se va a reciclar durante la producción continua. Menos reciclado de la mezcla de reacción se traduce en mayor producción de producto deseado por unidad de tiempo y/o menor unidad de producción al mismo nivel de producción de producto deseado por unidad de tiempo. En tal caso, el procedimiento puede simplificarse enormemente y los costes pueden disminuirse considerablemente.

## REIVINDICACIONES

1. El procedimiento para la preparación de un carbonato de diario por transesterificación de un alcohol aromático con un carbonato de dialquilo en presencia de un catalizador de transesterificación durante un periodo de tiempo  $[t_a]$ ,  
 5 en que el resto arilo se selecciona a partir de grupos fenilo no sustituido y fenilo mono, di y tri-sustituido, en que el resto alquilo se selecciona de grupos alquilo  $C_2$  a  $C_4$  lineales y ramificados,  
 en que la concentración de catalizador se designa  $[c_a]$ , expresado como gramo de catalizador por gramo de alcohol aromático y carbonato de dialquilo,  
 en que el periodo de tiempo  $[t_m]$  y la concentración de catalizador  $[c_m]$  se determinan para llegar a una aproximación preestablecida al equilibrio para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol,  
 10 en que el producto  $[c_a]*t_a$  es al menos  $1,5*[c_m]*t_m$ , bajo por lo demás las mismas condiciones de reacción.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en que la aproximación preestablecida al equilibrio para la transesterificación del alcohol aromático con carbonato de dimetilo a carbonato de metilarilo y metanol oscila de 70 a 100%.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en que  $[c_a]*t_a$  es el producto de  $[c_m]*t_m$  con un factor tal que la reacción se hace marchar a al menos el 50 por ciento del equilibrio.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la concentración de catalizador  $c_a$  oscila de 0,001 a 2% en peso, en base al peso total de los reactivos.
- 20 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el periodo de tiempo  $t_a$  oscila de 2 minutos (120 s) a 50 horas ( $180*10^3$  s).
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el producto  $[c_a]*t_a$  oscila de 0,1 a 100, preferiblemente de 0,5 a 50, expresándose  $c_a$  en g/g y  $t_a$  en segundos.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se lleva a cabo como un proceso continuo.
- 25 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se lleva a cabo en un modo de destilación reactiva.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que el alcohol aromático es fenol.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que el resto alquilo  $C_2$  a  $C_4$  se selecciona del grupo que consiste en etilo e isopropilo.
- 30 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las condiciones de reacción incluyen una presión que oscila de 0,01 a 100 bar (1 kPa a 10 MPa), preferiblemente de 1 a 50 bar, y una temperatura de reacción que oscila de 50 a 350°C, preferiblemente de 120 a 280°C.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que el producto  $[c_a]*t_a$  es 1,5 a 500 veces  $[c_m]*t_m$ , y por lo demás bajo las mismas condiciones de reacción.
- 35 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en que el producto  $[c_a]*t_a$  es al menos  $3*[c_m]*t_m$  cuando el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo.
14. El procedimiento según la reivindicación 12, en que el producto  $[c_a]*t_a$  es preferiblemente al menos  $20*[c_m]*t_m$  cuando el carbonato de dialquilo es carbonato de diisopropilo.

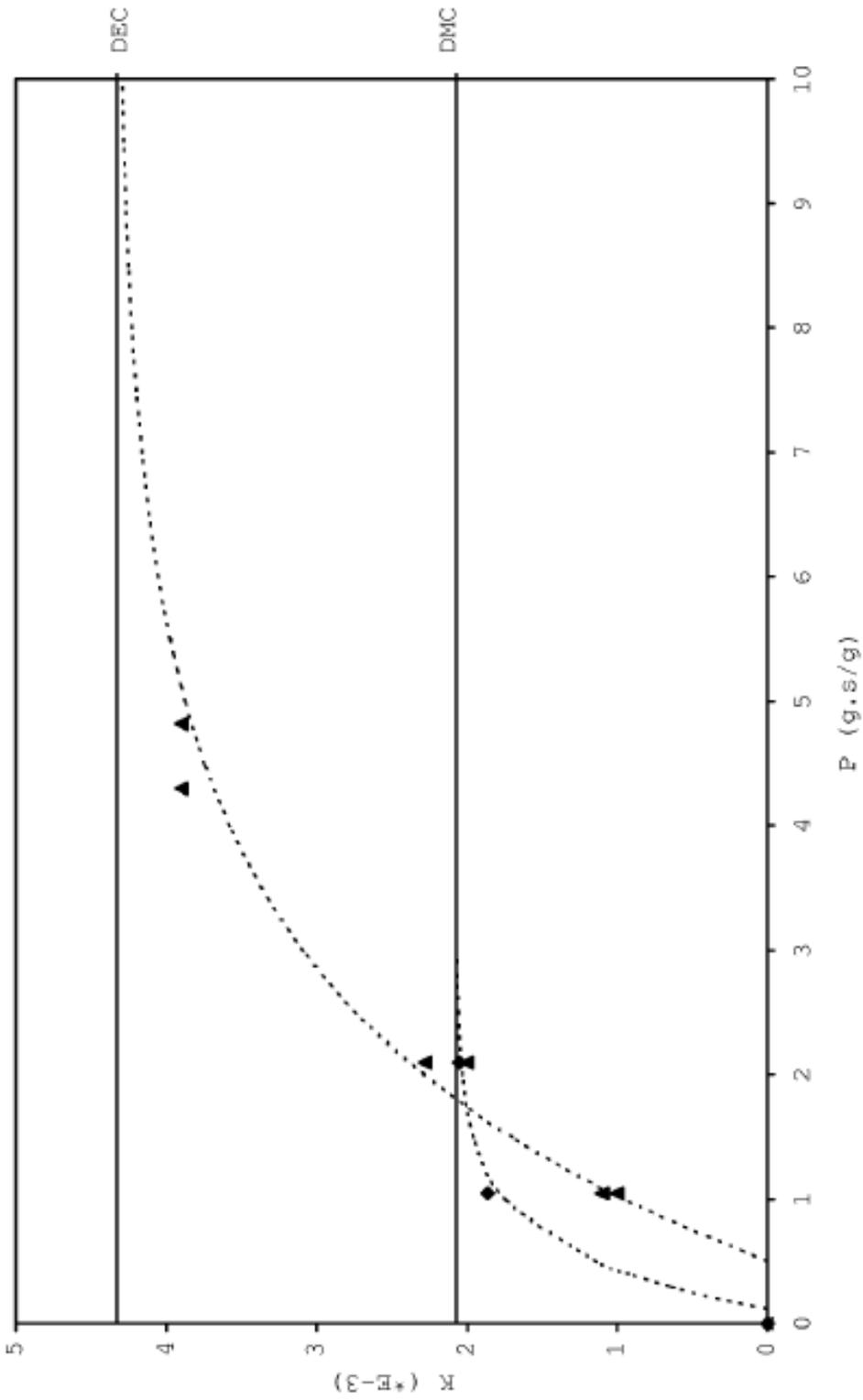


Fig. 1