

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 732**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

C07C 68/06 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2016** **PCT/EP2016/050600**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016** **WO16113323**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2016** **E 16700588 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 3244997**

54 Título: **Uso de una composición que comprende alcóxido de titanio o zirconio en el procedimiento de preparación de carbonato aromático**

30 Prioridad:

15.01.2015 EP 15151212

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**VAPORCIYAN, GARO, GARBIS y
YU, KUNQUAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 749 732 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

Uso de una composición que comprende alcóxido de titanio o zirconio en el procedimiento de preparación de carbonato aromático

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, tal como un carbonato de diarilo, usando una composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio y a un procedimiento para preparar un policarbonato a partir del carbonato de diarilo así preparado.

Antecedentes de la invención

- 10 Se sabe que los alcóxidos y arilóxidos de titanio y zirconio pueden volverse sólidos a temperatura y presión ambiente. Por ejemplo, cuando está recién destilado, el tetraetóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) es un líquido incoloro en el estado estándar, es decir, a una temperatura estándar de 25 °C y una presión estándar de 100 kPa. Sin embargo, en el estado estándar, el tetraetóxido de titanio líquido se convierte en una masa sólida y cristalina con el tiempo (J. A. Ibers, "Crystal and Molecular Structure of Titanium (IV) Ethoxide", Nature 197 (4868): 686, 1963). Esto también se observa a temperatura ambiente, que puede ser, por ejemplo, de -10 a +25 °C, para otros alcóxidos o arilóxidos de titanio, tales como tetrametóxido de titanio, tetra(n-propóxido) de titanio, tetraisopropóxido de titanio y tetrafenóxido de titanio.

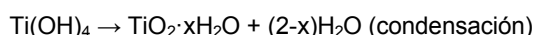
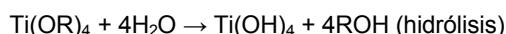
Lo anterior también se aplica a los alcóxidos y arilóxidos de zirconio tales como, por ejemplo, $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ y $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (V. W. Day et al., "Isolation and Structural Characterization of Tetra-n-propyl Zirconate in Hydrocarbon Solution and the Solid State", Inorganic Chemistry 40 (23): 5738-46, 2001).

- 20 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$, $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ y $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ tienen temperaturas de fusión relativamente altas de 200-210 °C, 154 °C y 54 °C, respectivamente, por lo que existen como un sólido en el estado estándar (a 25 °C y 100 kPa). En caso de que los grupos alquilo sean grupos isopropilo o n-propilo, como en $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ y $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$, respectivamente, que tienen temperaturas de fusión de 17 °C y 20 °C, respectivamente, existe un líquido en el estado estándar. Sin embargo, cuando la temperatura se reduce a una temperatura por debajo de estas temperaturas de fusión, por ejemplo durante el transporte y/o almacenamiento, estos tetrapropóxidos de titanio líquidos se solidificarían.

- 25 Los alcóxidos o arilóxidos de titanio o zirconio pueden usarse como catalizadores en una variedad de procedimientos de producción química. Por ejemplo, un alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio puede usarse como catalizador en un procedimiento de producción de carbonato aromático. Se sabe que produce carbonatos aromáticos a partir de un dialquil carbonato y un alcohol de arilo. Por ejemplo, el carbonato aromático puede ser un carbonato de diarilo, tal como el carbonato de difenilo, que puede prepararse a partir de un dialquil carbonato y un alcohol de arilo. En tales procedimientos, el dialquil carbonato se convierte en diaril carbonato a través de las siguientes etapas. En una primera etapa, la transesterificación del dialquil carbonato con el alcohol de arilo tiene lugar para producir carbonato de alquil arilo (también un carbonato aromático) y alcohol de alquilo. En una segunda etapa, tiene lugar la desproporción del carbonato de alquil arilo para producir carbonato de diarilo y dialquil carbonato. También puede tener lugar una transesterificación adicional del alquil aril carbonato con aril alcohol produciendo diaril carbonato y alcohol de alquilo.

- 35 En un procedimiento de producción química en donde uno de los alcóxidos o arilóxidos de titanio o zirconio descritos anteriormente que tienen una temperatura de fusión relativamente alta se emplea como catalizador, para mantener el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio en estado fundido, a una temperatura relativamente alta debe emplearse, por ejemplo, por encima de 55 °C en caso de que se use tetraetóxido de titanio mencionado anteriormente. En primer lugar, esto impone un requisito de energía sustancial no deseado. Además, cuando el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio se mantiene en estado fundido a una temperatura tan alta durante un período de tiempo prolongado, comienza a colorearse, y si se usa como material de partida para producir carbonatos aromáticos, el tono de color del producto obtenido tiende a deteriorarse, y el producto no puede usarse como un producto de carbonato aromático ordinario.

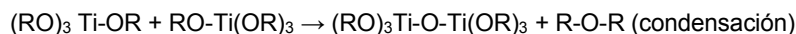
- 45 Además, la estabilidad térmica del alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio a dicha temperatura relativamente alta es relativamente baja. Esto, por ejemplo, da como resultado que en el caso donde haya humedad (agua), el alcóxido de titanio o zirconio o el arilóxido pueden reaccionar fácilmente con tal agua a una temperatura alta. Esto se ilustra a continuación con referencia al alcóxido de titanio:



- 50 Por lo tanto, dicha reacción da como resultado la producción de dióxido de titanio de fórmula TiO_2 , también conocido como óxido de titanio (IV) o titania. La presencia de tales TiO_2 es desventajosa, ya que tiene poca o ninguna actividad catalítica, más especialmente en el procedimiento mencionado anteriormente para la preparación de carbonatos aromáticos a partir de un dialquil carbonato y un alcohol de arilo. Por lo tanto, es deseable evitar la formación de TiO_2 y, por lo tanto, la pérdida del valioso metal Ti, tanto como sea posible. Además, el TiO_2 es un polvo que no es soluble en la mayoría de los solventes. Por lo tanto, otra desventaja de la formación de TiO_2 es que este polvo cubre la superficie de cualquier catalizador heterogéneo bloqueando de este modo el acceso a los poros del catalizador. En

resumen, dicha reacción con agua puede dar como resultado un catalizador cuya actividad puede ser mucho menor que el nivel de actividad deseado.

Además, los alcóxidos de titanio y zirconio pueden sufrir una reacción de condensación incluso en ausencia de humedad, especialmente después de un período prolongado de calentamiento. Esto se ilustra a continuación con referencia al alcóxido de titanio:



Esta reacción de condensación es desventajosa, ya que el compuesto que contiene Ti-O-Ti es catalíticamente menos activo, pero también tiene una temperatura de fusión que es incluso mayor que la del $Ti(OR)_4$.

Además, la mayoría de los recipientes de transporte estándar para materiales líquidos no están equipados para mantener una temperatura superior a 70 °C. Sin embargo, el transporte y la manipulación seguros de alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio fundido (por ejemplo, con un mínimo residuo de los lavados de tanques) requiere mantener el producto a una temperatura de preferiblemente aproximadamente 20 °C por encima del punto de fusión. El transporte de materiales líquidos a esa temperatura requeriría una gran cantidad de energía y podría generar problemas con el material solidificante si no se maneja adecuadamente. Solo un número limitado de recipientes son capaces de manejar de manera adecuada a estas temperaturas, todas con tamaños de tanque bastante pequeños.

Por lo tanto, en vista de los problemas anteriores asociados con una temperatura relativamente alta para mantener alcóxido de titanio o zirconio o arilóxido en estado fundido, sería mejor transportar y almacenar alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio como un sólido en condiciones ambientales. Sin embargo, esto a su vez también es problemático. Por ejemplo, es problemático transportar alcóxido de titanio o zirconio sólido o catalizador de arilóxido a una ubicación de producción química y almacenarlo en dicha ubicación en estado sólido. Por ejemplo, en un caso donde el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio sólido se manejaría como un polvo, el polvo podría bloquear fácilmente, por ejemplo, una tubería de un aparato o la disolución en un disolvente puede deteriorarse. Por lo tanto, sería difícil continuar una operación continua usando alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio sólidos durante mucho tiempo, y la operación tendría que detenerse repetidamente para lavar aparatos tales como un transportador, lo que llevaría a una pérdida considerable de producción.

El manejo y transporte de alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio sólidos tienen inconvenientes comunes al manejo de sólidos en general. Además, en particular, el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio sólido es sensible a la humedad y después se hidrolizará fácilmente, como se describió anteriormente con referencia a $Ti(OR)_4$. Por lo tanto, el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio sólido debe manipularse y transportarse en un ambiente de nitrógeno seco. Tener que proporcionar y mantener dicho ambiente de nitrógeno seco es tedioso.

Por lo tanto, el transporte de alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio en estado sólido requiere que el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio se solidifique después de su producción. Esto generalmente se logra permitiendo que el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio forme un sólido y formándolo en partículas adecuadas, que después se pueden empaquetar y transportar como material sólido. Generalmente, dicha solidificación y formación de partículas requieren equipos grandes y complicados. Alternativamente, el alcóxido de titanio o zirconio o el arilóxido pueden almacenarse y solidificarse en recipientes especiales después de su producción y después volverse a fundir en el momento de uso. Sin embargo, esto también requiere equipos complicados, como recipientes especiales que tienen capacidad de autocalentamiento o pueden calentarse, por ejemplo, en una habitación caliente.

Un equipo tan grande y complicado aumenta innecesariamente la inversión de capital, y su funcionamiento es costoso y consume mucha energía. Por lo tanto, generalmente es un objeto no tener que almacenar y transportar alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio en estado sólido.

En vista de lo anterior, existe la necesidad de disminuir la temperatura de mantenimiento de alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio, de modo que el alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio se pueda mantener como un líquido a una temperatura relativamente baja. De ese modo, el catalizador de alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio podría transportarse y almacenarse ventajosamente en forma líquida a una temperatura relativamente baja sin tener los inconvenientes mencionados anteriormente.

Una solución para lograr esto es mezclar diferentes alcóxidos o arilóxidos de titanio o zirconio. Por ejemplo, en caso de que el catalizador deseado que se use sea $Ti(OEt)_4$, este se puede mezclar con, por ejemplo, 3-20% en peso de $Ti(O'Pr)_4$ de modo que la mezcla resultante sea un líquido en el estado estándar (a 25 °C y 100 kPa). Dichas mezclas líquidas están disponibles comercialmente. Por ejemplo, Santa Cruz Biotechnology, Inc. comercializa sc-251257, un producto que contiene 80-97% de etóxido de titanio (IV) y 3-20% de isopropóxido de titanio (IV). Además, Sigma-Aldrich comercializa Aldrich-244759, un producto de etóxido de titanio de grado técnico que contiene aproximadamente 80% de etóxido de titanio (IV) y aproximadamente 20% de isopropóxido de titanio (IV). Sin embargo, dichas mezclas aún pueden solidificarse si la temperatura se reduce de la temperatura del estado estándar de 25 °C a una temperatura relativamente baja, que puede ser tan baja como -10 °C o incluso más baja, cuya reducción de temperatura podría ocurrir durante el transporte y/o almacenamiento de estas mezclas.

Además, un inconveniente de tal mezcla, en un caso donde el catalizador se va a usar en un procedimiento en donde

se producen carbonatos aromáticos a partir de un dialquil carbonato y un alcohol de arilo, es que se introducirían impurezas de alcohol en el procedimiento. Por ejemplo, en un caso donde el carbonato de dietilo se hace reaccionar con un alcohol de arilo, se forman primero el carbonato de etil arilo y etanol. Si en tal caso, se usa una mezcla de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ con $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ como catalizador, se formaría una cierta cantidad de isopropanol a través de la siguiente reacción general de intercambio de ligandos (R = etilo o isopropilo):



Esta impureza de isopropanol se mezclaría con la mayor cantidad de etanol. La formación de dicha mezcla de alcohol es desventajosa en caso de que el etanol se vaya a reciclar, por ejemplo, a una etapa anterior en donde se va a hacer más carbonato de dietilo usando dicho etanol reciclado (por ejemplo, haciendo reaccionar ese etanol con carbonato de etileno dando como resultado carbonato de dietilo y monoetilenglicol), en cuyo caso el isopropanol primero debe separarse de la mezcla de alcohol, que es tedioso. Además, el isopropanol formado puede reaccionar con los carbonatos alimentados y/o formados en el procedimiento de producción de carbonato aromático para formar carbonatos correspondientes que también contaminarían desventajosamente las corrientes de producto y procedimiento y complicarían así la purificación.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención encontrar una forma en donde dichos problemas asociados con el manejo de alcóxido de titanio o zirconio sólido, así como dichos problemas asociados con el manejo de alcóxido de titanio o zirconio a una temperatura relativamente alta para mantenerlo en un estado líquido, se evitan o disminuyen, sin tener que mezclar ningún otro alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio como se discutió anteriormente.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, se encontró que el objetivo mencionado anteriormente se puede lograr proporcionando el alcóxido de titanio o zirconio en combinación con 0,1 a 50% en peso de un alcohol. Sorprendente y ventajosamente, dicha combinación puede reducir la temperatura de fusión del alcóxido de titanio o zirconio de manera que el alcóxido de titanio o zirconio pueda mantenerse como líquido a una temperatura relativamente baja, permitiendo así el transporte y almacenamiento del catalizador de alcóxido de titanio o zirconio en forma líquida a una temperatura relativamente baja.

La invención se describe en y por las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende hacer reaccionar un dialquil carbonato o un carbonato de alquil arilo con un alcohol de arilo o un carbonato de alquil arilo, dando como resultado un carbonato aromático que es un carbonato de alquil arilo o un carbonato de diarilo, en donde una composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio en donde el grupo alcoxi en el alcóxido de titanio o zirconio es un grupo de fórmula RO^- en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el grupo ariloxi en el arilóxido de titanio o zirconio es un grupo de fórmula Ar-O^- en donde Ar es un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y en donde la composición comprende adicionalmente del 0,1 al 50% en peso de un alcohol, basado en el peso total de la composición, se mezcla con un alcohol o un carbonato orgánico, y la mezcla así obtenida se pone en contacto con dicho dialquil carbonato o alquil aril carbonato y aril alcohol o alquil aril carbonato para catalizar la preparación del carbonato aromático.

Por lo tanto, al ser un líquido a una temperatura relativamente baja, la composición de alcóxido de titanio o zirconio utilizada en la presente invención puede almacenarse y manejarse (incluyendo el transporte) de una manera muy simplificada. Y la vida útil de esa composición de alcóxido de titanio o zirconio puede extenderse significativamente. Además, ser un líquido significa que se puede alimentar directamente a un procedimiento en donde se va a utilizar, aplicando una bomba que simplifica nuevamente su uso.

Además, la composición que comprende una combinación de alcóxido de titanio o zirconio con 0,1 a 50% en peso de un alcohol es ventajosa porque dicho alcohol puede elegirse de modo que corresponda a cualquier alcohol usado y/o producido en un procedimiento de producción química posterior en donde el alcóxido de titanio o zirconio se usa como catalizador. De esa manera, ventajosamente, al combinar primero el alcóxido de titanio o zirconio con dicho alcohol, no se introducen nuevos productos químicos en el procedimiento de producción química posterior. Por ejemplo, en un caso en el que el procedimiento de producción química posterior se refiere a la preparación de carbonato de diarilo a partir de carbonato de dietilo y alcohol de arilo a través de la formación intermedia de carbonato de etil arilo, en donde se libera etanol, se puede combinar el alcóxido de titanio o zirconio, antes de usarlo como un catalizador, con etanol y/o alcohol de arilo, preferiblemente etanol.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un policarbonato a partir de un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La composición utilizada en la presente invención comprende un alcóxido de titanio o zirconio en donde el grupo alcoxi en el alcóxido de titanio o zirconio es un grupo de fórmula R-O^- en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Si bien cualquier procedimiento y/o composición que incorpore la presente invención se describe en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" diversas características y/o etapas descritas, también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" las diversas características y etapas descritas. Por lo tanto, aunque la composición y los procedimientos de la presente invención se describen en términos de "que comprende", "que contiene" o "que incluye" uno o más componentes y etapas descritos, respectivamente, también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" dicho uno o más diversos componentes y etapas descritos, respectivamente.

Dentro de la presente memoria descriptiva, dicho alcóxido de titanio o zirconio significa un compuesto que contiene titanio o zirconio que, además del metal, contiene uno o más ligandos, que pueden ser iguales o diferentes, en donde uno o más de los ligandos es o son un grupo alcoxi. Preferiblemente, todos dichos ligandos son iguales y son un grupo alcoxi. Más preferiblemente, el alcóxido de titanio o zirconio es de fórmula $M(OR)_4$, en donde $M = Ti$ o Zr , más preferiblemente Ti , y en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Dentro de la presente memoria descriptiva, un grupo "arilalcoxi" es un grupo de fórmula $Ar-R-O^-$ en donde Ar es un grupo arilo y R es un grupo alquilo. Un grupo "ariloxi" es un grupo de fórmula $Ar-O^-$ en donde Ar es un grupo arilo. Un grupo "alquilariloxi" es un grupo de fórmula $R-Ar-O^-$ en donde R es un grupo alquilo y Ar es un grupo arilo. Un grupo "alquilo" es de fórmula R . Un grupo "arilalquilo" es un grupo de fórmula $Ar-R$ en donde Ar es un grupo arilo y R es un grupo alquilo. Un grupo "arilo" es un grupo de fórmula Ar . Un grupo "alquilarilo" es un grupo de fórmula $R-Ar$ en donde R es un grupo alquilo y Ar es un grupo arilo. Un grupo "hidróxido" es un grupo de fórmula HO^- . Un grupo carboxilato es un grupo de fórmula $R-C(=O)-O^-$ en donde R puede ser un grupo alquilo, arilalquilo, arilo o alquilarilo. Por ejemplo, dicho grupo carboxilato puede ser un grupo acetoxi. Un grupo carbonato es un grupo de fórmula $OC(=O)-O^-$. Estos grupos alquilo y arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Además, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, preferiblemente lineal, un grupo alquilo C_1-C_6 , preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_4 , más preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_3 (grupo metilo, etilo, n-propilo o isopropilo), más preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_2 (grupo metilo o etilo), lo más preferiblemente un grupo alquilo C_2 (grupo etilo). El grupo arilo puede ser un grupo fenilo. Se puede seleccionar un grupo haluro del grupo que consiste en fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-) y yoduro (I^-).

Preferiblemente, dicho grupo alquilo para el grupo alcoxi en el alcóxido de titanio o zirconio que puede estar contenido en la composición usada en la presente invención, tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Además, preferiblemente, dicho grupo alquilo se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo e isopropilo, más preferiblemente del grupo que consiste en etilo, n-propilo e isopropilo, lo más preferiblemente del grupo que consiste en etilo e isopropilo. Si el grupo alquilo es n-propilo, el átomo de oxígeno está unido al primer átomo de carbono primario del grupo propilo. Si el grupo alquilo es isopropilo, el átomo de oxígeno está unido al segundo átomo de carbono secundario del grupo propilo. Más preferiblemente, dicho grupo alquilo se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y n-propilo. Incluso más preferiblemente, dicho grupo alquilo es metilo o etilo. Lo más preferiblemente, dicho grupo alquilo es etilo. Como se mencionó anteriormente, preferiblemente, el alcóxido de titanio o zirconio es de fórmula $M(OR)_4$, en donde $M = Ti$ o Zr , lo más preferiblemente Ti , y en donde R es dicho grupo alquilo. Lo más preferiblemente, la composición usada en la presente invención comprende tetraetóxido de titanio.

Además del alcóxido de titanio o zirconio descrito anteriormente, la composición usada en la presente invención comprende un alcohol. Sorprendentemente, ha aparecido que al añadir un alcohol a un alcóxido de titanio o zirconio, la temperatura de fusión de la composición resultante (mezcla) se reduce en comparación con el punto de fusión del alcóxido de titanio o zirconio solo, de modo que la composición puede mantenerse como un líquido a una temperatura relativamente baja, permitiendo así el transporte y almacenamiento de catalizador de alcóxido de titanio o zirconio en forma líquida a una temperatura relativamente baja.

Preferiblemente, el alcohol es un alcohol que es un líquido en el estado estándar, es decir a una temperatura estándar de 25 °C y una presión estándar de 100 kPa.

En cuanto a la composición química del alcohol, se puede usar cualquier alcohol. El alcohol puede ser un alcohol de alquilo o un alcohol de arilo. Se puede usar un alcohol de arilo que es de fórmula $Ar-OH$ en donde Ar es un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, dicho alcohol de arilo puede ser fenol. Preferiblemente, el alcohol es un alcohol de alquilo. Se puede usar un alcohol de alquilo que es de fórmula $R-OH$ en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Dicho grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, preferiblemente lineal. Ejemplos adecuados de alcoholes alquílicos son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol y t-butanol. Preferiblemente, el alcohol de alquilo se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Más preferiblemente, el alcohol de alquilo es metanol o etanol, lo más preferiblemente etanol. Además, adecuadamente, el alcohol de alquilo se selecciona del grupo que consiste en etanol, n-propanol e isopropanol, o del grupo que consiste en etanol e isopropanol.

La cantidad de alcohol en la composición utilizada en la presente invención no es esencial y es del 0,1 al 50% en peso, basado en el peso total de la composición. Por consiguiente, la composición usada en la presente invención puede comprender del 50 al 99,9% en peso del alcóxido de titanio o zirconio basado en el peso total de la composición. Preferiblemente, la composición usada en la presente invención comprende del 0,1 al 20% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 10% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 6% en peso del alcohol, basado en el peso total de la composición. Por consiguiente, la composición usada en la presente invención comprende preferiblemente

del 70 al 99,9% en peso, más preferiblemente del 90 al 99,5% en peso, lo más preferiblemente del 94 al 99% en peso del alcóxido de titanio o zirconio basado en el peso total de la composición. La cantidad mínima de alcohol necesaria para mantener la composición utilizada en la presente invención como líquido depende de la temperatura a la que dicha composición se transportará y/o almacenará. Cuanto menor sea la temperatura, más alcohol se necesita. Además, esto depende de la naturaleza del alcohol.

La cantidad de alcohol en la composición usada en la presente invención es al menos 0,1% en peso, basado en el peso total de la composición, preferiblemente al menos 0,5% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente a al menos 1,5% en peso, más preferiblemente al menos 2% en peso, más preferiblemente al menos 2,5% en peso, más preferiblemente al menos 3% en peso, más preferiblemente al menos 3,5% en peso, más preferiblemente al menos 4% en peso, más preferiblemente al menos 4,5% en peso, lo más preferiblemente al menos 5% en peso. Además, dicha cantidad puede ser al menos 6% en peso, o al menos 7% en peso, o al menos 8% en peso.

La cantidad de alcohol en la composición usada en la presente invención es como máximo 50% en peso, basado en el peso total de la composición, preferiblemente como máximo 40% en peso, más preferiblemente como máximo 30% en peso, más preferiblemente a como máximo 25% en peso, más preferiblemente como máximo 20% en peso, más preferiblemente como máximo 15% en peso, más preferiblemente como máximo 10% en peso, lo más preferiblemente como máximo 8% en peso. Además, dicha cantidad puede ser como máximo 7% en peso, o como máximo 6% en peso.

En el contexto de la presente invención, en un caso donde una composición utilizada en la presente invención comprende dos o más componentes, estos componentes se deben seleccionar en una cantidad global que no exceda el 100% en peso.

La composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio en donde el grupo alcoxi en el alcóxido de titanio o zirconio es un grupo de fórmula $R-O^-$ en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, puede prepararse mediante un procedimiento que comprende mezclar el alcóxido de titanio o zirconio con un alcohol en cantidades tales que la composición resultante comprende del 0,1 al 50% en peso del alcohol, basado en el peso total de la composición.

La composición usada en la presente invención que comprende un alcóxido de titanio o zirconio y un alcohol puede prepararse de cualquier manera. Por ejemplo, el alcóxido de titanio o zirconio sólido puede convertirse en titanio líquido o alcóxido de zirconio calentando, antes de mezclar con el alcohol. Alternativamente, el alcóxido de titanio o zirconio sólido se puede mezclar con el alcohol, seguido de calentamiento para obtener una composición líquida. Las 2 opciones anteriores pueden ser aplicables si el alcóxido de titanio o zirconio se ha solidificado después de haber sido fabricado. Sin embargo, la composición utilizada en la presente invención también se puede preparar en la última fase del procedimiento para fabricar el alcóxido de titanio o zirconio, por ejemplo, cuando todavía es un líquido directamente después de haber sido fabricado (por ejemplo, recién destilado). Por ejemplo, la composición puede prepararse mezclando titanio líquido o alcóxido de zirconio con el alcohol. Preferiblemente, la composición usada en la presente invención se prepara en el sitio de fabricación donde se fabrica el alcóxido de titanio o zirconio, de modo que se puede preparar una mezcla líquida antes del transporte y/o almacenamiento de la misma. Además, como los alcóxidos de titanio y zirconio se fabrican típicamente haciendo reaccionar el tetracloruro de titanio o zirconio con un alcohol para dar el correspondiente tetraalcóxido de titanio o zirconio, se puede usar un exceso de alcohol en este procedimiento de fabricación para producir una composición para ser utilizada en la presente invención que comprende un alcóxido de titanio o zirconio y dicho alcohol.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende hacer reaccionar un dialquil carbonato o un carbonato de alquil arilo con un alcohol de arilo o un carbonato de alquil arilo, dando como resultado un carbonato aromático que es un carbonato de alquil arilo o un carbonato de diarilo, en donde la composición mencionada anteriormente que comprende un alcóxido de titanio o zirconio se mezcla con un alcohol o un carbonato orgánico, y la mezcla así obtenida se pone en contacto con dicho dialquil carbonato o carbonato de alquil arilo y alcohol de arilo o carbonato de alquil arilo para catalizar la preparación del carbonato aromático.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende preparar una composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, mezclar dicha composición con un alcohol o un carbonato orgánico y poner en contacto la mezcla así obtenida con un dialquil carbonato o alquil aril carbonato y aril alcohol o alquil aril carbonato para catalizar la preparación del carbonato aromático que es un alquil aril carbonato o un diaril carbonato. Las realizaciones y preferencias descritas anteriormente con referencia a la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio y el procedimiento para preparar la misma también se aplican a la composición utilizada en y a la etapa de preparación de la composición de, respectivamente, un procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención.

En el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, el grupo alquilo en el dialquil carbonato y alquil aril carbonato puede tener de 1 a 4, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo, más adecuadamente un grupo etilo. Además, en el

procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, el grupo arilo en el alcohol de arilo, el carbonato de alquil arilo y el carbonato de diarilo pueden tener de 6 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, dicho grupo arilo es un grupo fenilo. Por lo tanto, preferiblemente, dicho alcohol de arilo es fenol y dicho carbonato de diarilo es carbonato de difenilo. Ejemplos adecuados de dicho alquil aril carbonato son metil fenil carbonato y etil fenil carbonato. Preferiblemente, dicho dialquil carbonato es de fórmula $\text{ROC}(=\text{O})\text{OR}'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo C_{1-4} , preferiblemente grupos alquilo C_{1-3} . Más preferiblemente, dicho dialquil carbonato es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, lo más preferiblemente carbonato de dietilo. Además, preferiblemente, en el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, se hace reaccionar un dialquil carbonato con un alcohol de arilo dando como resultado el carbonato de alquil arilo correspondiente.

En el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, un alcohol puede mezclarse con la composición que comprende un alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio, alcohol que puede ser un alcohol de alquilo o un alcohol de arilo. Preferiblemente, dicho alcohol es un alcohol de alquilo. Se puede usar un alcohol de alquilo que es de fórmula R-OH en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Si el alcohol es un alcohol de arilo, es preferiblemente fenol. Las realizaciones y preferencias descritas anteriormente con referencia al alcohol contenido en la composición que comprende un alcóxido o arilóxido de titanio o zirconio usado en la presente invención también se aplican al alcohol con el que la última composición puede mezclarse como parte del procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención. Preferiblemente, el alcohol contenido en la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio es el mismo que el alcohol con el que se mezcla dicha composición.

Además, en el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, se puede mezclar un carbonato orgánico con la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio. En cuanto a la composición química de dicho carbonato orgánico, se puede usar cualquier carbonato orgánico. Por ejemplo, el carbonato orgánico puede ser un compuesto de fórmula $\text{ROC}(=\text{O})\text{OR}'$, en donde R y R' pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo alquilo o arilo, en particular un compuesto seleccionado del grupo que consiste en dialquil carbonatos y alquil aril carbonatos. Dicho grupo alquilo puede tener de 1 a 4, adecuadamente de 1 a 3 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo, más adecuadamente un grupo etilo. Dicho grupo arilo puede tener de 6 a 12 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo arilo es un grupo fenilo. Ejemplos adecuados de dicho alquil aril carbonato son metil fenil carbonato y etil fenil carbonato. Preferiblemente, dicho carbonato orgánico de fórmula $\text{ROC}(=\text{O})\text{OR}'$ es un dialquil carbonato en donde R y R' son grupos alquilo C_{1-4} , preferiblemente grupos alquilo C_{1-3} . Más preferiblemente, dicho dialquil carbonato es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, lo más preferiblemente carbonato de dietilo. Además, el carbonato orgánico puede ser un carbonato cíclico, como un carbonato de alquileno, por ejemplo un carbonato de alquileno que tiene de 3 a 6, adecuadamente de 3 a 4 átomos de carbono. Ejemplos adecuados de carbonatos de alquileno son carbonato de etileno y carbonato de propileno.

Generalmente, entre la preparación de la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio usado en la presente invención y la mezcla del mismo con un alcohol o un carbonato orgánico como parte del procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención, la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio tiene que ser transportada y opcionalmente almacenada en la ubicación de la preparación de carbonato aromático. Por lo tanto, adecuadamente, la etapa de mezclar un alcohol o un carbonato orgánico con la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio está precedida por una etapa que comprende transportar dicha composición, en particular transportar dicha composición a y/o en la ubicación de la preparación de carbonato aromático, por ejemplo a la ubicación de la preparación de carbonato aromático, y opcionalmente almacenar dicha composición en dicha ubicación. Tal transporte, como el transporte en la ubicación de la preparación de carbonato aromático, por ejemplo cubre el transporte de dicha composición desde un tanque de almacenamiento a un reactor en el mismo sitio cuyo transporte puede tener lugar en una tubería. Además, adecuadamente, la temperatura durante dicho transporte y opcionalmente el almacenamiento es de -10 a 50 °C, preferiblemente de 0 a 40 °C. En la presente invención, la combinación con un alcohol de manera sorprendente y ventajosa ha dado como resultado una reducción de la temperatura de fusión del alcóxido de titanio o zirconio de tal manera que el alcóxido de titanio o zirconio puede mantenerse como un líquido a una temperatura relativamente baja, permitiendo así el transporte y almacenamiento de catalizador de alcóxido de titanio o zirconio en forma líquida en un intervalo de temperatura relativamente amplio.

Para completar la conversión de un dialquil carbonato y un aril alcohol en un diaril carbonato a través de la formación intermedia de un alquil aril carbonato, se pueden aplicar una serie de dos o tres, preferiblemente tres, columnas de destilación reactiva en total. Las diversas realizaciones descritas en el documento WO2011067263 mencionado anteriormente, que describen un procedimiento en donde se usan tres columnas de destilación reactiva, pueden aplicarse al presente procedimiento de preparación de carbonato aromático.

Las presiones en dichas tres columnas de destilación reactiva pueden variar dentro de amplios límites. La presión en la parte superior de la primera columna de destilación reactiva puede ser de 200 a 700 kPa (2 a 7 bares), preferiblemente de 250 a 500 kPa (2,5 a 5 bares). La presión en la parte superior de la segunda columna de destilación reactiva puede ser de 100 a 300 kPa (0,1 a 3 bares), preferiblemente de 30 a 150 kPa (0,3 a 1,5 bares). La presión en la parte superior de la tercera columna de destilación reactiva puede ser de 1 a 60 kPa (10 a 600 mbar), preferiblemente de 2 a 50 kPa (20 a 500 mbar). Preferiblemente, la presión en la parte superior de la primera columna de destilación

reactiva es mayor que la de la segunda columna de destilación reactiva, que a su vez es mayor que la de la tercera columna de destilación reactiva.

Las temperaturas en dichas tres columnas de destilación reactiva también pueden variar dentro de amplios límites. La temperatura en el fondo de la primera, segunda y tercera columnas de destilación reactivas puede ser de 50 a 350 °C, preferiblemente de 120 a 280 °C, más preferiblemente de 150 a 250 °C, lo más preferiblemente de 160 a 240 °C.

El catalizador en una o más de dichas tres columnas de destilación reactiva puede ser el alcóxido de titanio o zirconio contenido en la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio usado en la presente invención. Este es un catalizador homogéneo. Además, se puede usar un catalizador heterogéneo, especialmente en la primera de estas columnas de destilación reactivas.

Aún más, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un policarbonato a partir de un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con un carbonato de diarilo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de carbonato aromático descrito anteriormente. Además, en consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende preparar un carbonato de diarilo de acuerdo con el procedimiento de preparación de carbonato aromático descrito anteriormente, y hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con el carbonato de diarilo así obtenido. Las realizaciones y preferencias descritas anteriormente con referencia al procedimiento de preparación de carbonato aromático de la presente invención también se aplican a dicha etapa de preparación de carbonato de diarilo del procedimiento de fabricación de policarbonato de la presente invención.

Además, preferiblemente, dicho compuesto dihidroxi aromático es bisfenol A, que es 4,4'-(propan-2-iliden)difenol. La producción de policarbonato mediante la polimerización de carbonato de diarilo con un compuesto dihidroxilado aromático, tal como bisfenol A, es bien conocida. Véanse, por ejemplo, los documentos US5747609, WO2005026235 y WO2009010486.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En los presentes Ejemplos, tetraetóxido de titanio puro ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$; 99,7% de pureza medido por contenido de TiO_2), que es un sólido cristalizado en el estado estándar y tiene un punto de fusión de 54 °C, se mezcló con etanol seco, dicho etanol seco tiene un contenido de agua de menos de 10 ppm en peso, a diversas relaciones de peso de la mezcla $\text{Ti}(\text{OEt})_4$:etanol. Después, el comportamiento en fase sólida/líquida de la mezcla resultante se estudió y se controló con el tiempo.

Antes de mezclar con el etanol seco, el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ sólido se calentó primero a aproximadamente 60 °C para fundirlo completamente. Después se añadió etanol seco y después de mezclar un poco, se detuvo el calentamiento y la mezcla $\text{Ti}(\text{OEt})_4$:etanol se dejó enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) o dicha mezcla se enfrió a 0 °C o a -10 °C. Después, el comportamiento en fase sólida/líquida de la mezcla enfriada de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$:etanol se controló con el tiempo. Como el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ es sensible a la humedad, todos los experimentos se realizaron en un ambiente seco e inerte. Las observaciones realizadas con respecto al comportamiento en fase sólida/líquida de las mezclas a lo largo del tiempo se muestran en la Tabla 1 a continuación (en donde EtOH = etanol).

Tabla 1

Relación de mezcla (% en peso)		T (°C)	Observación comportamiento fase sólida/líquida			
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	EtOH		6 horas	24 horas	48 horas	1 semana
100	0	25	Líquido nebuloso	Sólido	Sólido	Sólido
99,0	1,0	25	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro
96,0	4,0	25	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro
94,0	6,0	0	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro
92,0	8,0	-10	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro
90,0	10,0	-10	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro	Líquido claro

De la Tabla 1, parece sorprendente que al añadir solo 1% en peso de etanol a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, la mezcla resultante permanece como un líquido homogéneo en el estado estándar (a 25 °C y 100 kPa). Además, sorprendentemente parece que al

añadir más etanol, la temperatura de fusión del $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ puede incluso reducirse aún más. Por ejemplo, si solo se añade 6% en peso de etanol a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, la mezcla resultante también permanece como un líquido homogéneo a la temperatura más baja de 0 °C. Además, si solo se agrega 8% en peso de etanol a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, la mezcla resultante también permanece como un líquido homogéneo a una temperatura aún más baja de -10 °C.

- 5 El efecto positivo mencionado anteriormente de un alcohol también se ha demostrado para mezclas de isopropanol con $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, que tiene un punto de fusión de 17 °C, aplicando el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente para mezclas que contienen $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Los resultados para las mezclas que contienen $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Relación de mezcla (% en peso)		T (°C)	Observación comportamiento fase sólida/líquida	
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	isopropanol		6 horas	1 semana
100	0	25	Líquido claro	Líquido claro
100	0	17	Líquido nebuloso	Sólido
94,0	6,0	5	Líquido claro	Líquido claro
90,0	10,0	0	Líquido claro	Líquido claro

10

De la Tabla 2, también parece sorprendentemente que al añadir solo 6% en peso de isopropanol a $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, la mezcla resultante también permanece como un líquido homogéneo a una temperatura tan baja como 5 °C. Además, sorprendentemente parece que al añadir más isopropanol, la temperatura de fusión de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ puede incluso reducirse aún más. Por ejemplo, si solo se añade 10% en peso de isopropanol a $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, la mezcla resultante también permanece como un líquido homogéneo a la temperatura más baja de 0 °C.

15

Además de las sorprendentes ventajas anteriores, la adición de etanol a $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ no plantea ningún problema en caso de que la composición catalítica resultante se utilice en un procedimiento de producción química en donde, por ejemplo, se prepara un carbonato de diarilo a partir de carbonato de dietilo y fenol. Al añadir etanol al $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, ventajosamente no se introduciría ningún químico nuevo ya que el etanol se libera (como producto de reacción) en ese procedimiento de producción química. Lo mismo se aplicaría a un caso en donde se añade isopropanol a $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, y la composición catalítica resultante se utilizará en un procedimiento de producción química en donde, por ejemplo, se prepara un carbonato de diarilo a partir de carbonato de diisopropilo y fenol.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un carbonato aromático, que comprende hacer reaccionar un dialquil carbonato o un carbonato de alquil arilo con un alcohol de arilo o un carbonato de alquil arilo, dando como resultado un carbonato aromático que es un carbonato de alquil arilo o un carbonato de diarilo, en donde una composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio, en donde el grupo alcoxi en el alcóxido de titanio o zirconio es un grupo de fórmula R-O⁻ en donde R se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo e isopropilo, y en donde la composición comprende adicionalmente del 0,1 al 50 % en peso de un alcohol, basado en el peso total de la composición, se mezcla con un alcohol o un carbonato orgánico, y la mezcla así obtenida se pone en contacto con dicho dialquil carbonato o alquil aril carbonato y aril alcohol o alquil aril carbonato para catalizar la preparación del carbonato aromático.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad de alcohol en la composición, antes de mezclar la composición con un alcohol o un carbonato orgánico, es del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 0,5 al 10% en peso, más preferiblemente del 1 al 6% en peso, basado en el peso total de la composición.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el alcohol en la composición, antes de mezclar la composición con un alcohol o un carbonato orgánico, es un alcohol de alquilo o un alcohol de arilo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el alcohol en la composición, antes de mezclar la composición con un alcohol o un carbonato orgánico, es un alcohol de alquilo de fórmula R-OH en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el alcohol de alquilo se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol e isopropanol, más preferiblemente metanol y etanol, lo más preferiblemente etanol.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se mezcla un alcohol con la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio, alcohol que es un alcohol de alquilo o un alcohol de arilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en donde el alcohol es un alcohol de alquilo de fórmula R-OH en donde R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en donde el alcohol contenido en la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio es el mismo que el alcohol con el que se mezcla dicha composición.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de mezclar un alcohol o un carbonato orgánico con la composición que comprende un alcóxido de titanio o zirconio está precedida por una etapa que comprende transportar dicha composición.
10. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde la temperatura durante el transporte es de -10 a 50 °C, preferiblemente de 0 a 40 °C.
11. Procedimiento para fabricar un policarbonato, que comprende preparar un diaril carbonato de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y hacer reaccionar un compuesto dihidroxi aromático con el diaril carbonato así obtenido.