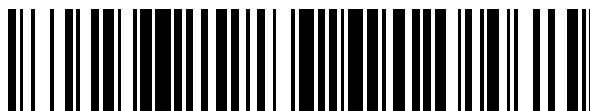


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 911**

51 Int. Cl.:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2016** **PCT/EP2016/078632**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017** **WO17089441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2016** **E 16800983 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 3380450**

54 Título: **Proceso para preparar un carbonato de diarilo**

30 Prioridad:

26.11.2015 EP 15196610

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

21.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 911 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

Proceso para preparar un carbonato de diarilo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico.

Antecedentes de la invención

Los carbonatos de diarilo tales como el carbonato de difenilo pueden prepararse mediante un proceso en donde un carbonato de dialquilo tal como carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo se hace reaccionar con un alcohol arílico tal como fenol. El proceso a menudo se lleva a cabo en dos etapas: una primera etapa en donde el carbonato de diarilo se hace reaccionar con el alcohol arílico en presencia de un catalizador de transesterificación para proporcionar un carbonato de alquil arilo, y una segunda etapa en donde el carbonato de alquil arilo se somete a una desproporcionación para proporcionar un carbonato de diarilo y un carbonato de dialquilo. Ejemplos de tales procesos se describen en los documentos US5344954, WO2011014374 y WO2011067263.

El proceso se lleva a cabo típicamente en una serie de columnas de destilación, algunas de las cuales funcionan a presión subatmosférica. Los presentes inventores han observado que el aire puede fugarse en las columnas de destilación que funcionan a presión subatmosférica con una serie de consecuencias negativas. El oxígeno y la humedad del aire pueden causar reacciones secundarias para formar impurezas traza y cuerpos de color indeseables. También pueden reaccionar con el catalizador, haciendo que se desactive y, con catalizadores homogéneos, se separe por precipitación de la disolución de reacción. Los presentes inventores han tratado de proporcionar un proceso que evite estos problemas.

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico que comprende:

una primera etapa en donde el carbonato de dialquilo reacciona con el alcohol arílico en presencia de un catalizador de transesterificación para proporcionar carbonato de alquil arilo y alcohol alquílico; y

una segunda etapa en donde el carbonato de alquil arilo se somete a desproporcionación para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo;

en donde el proceso tiene lugar en un aparato que comprende al menos dos columnas de destilación, y al menos una de las columnas de destilación funciona a presión subatmosférica que se consigue usando un equipo de vacío;

y en donde la al menos una columna de destilación que funciona a presión subatmosférica se ha sometido a un ensayo de fuga y el ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire de no más de 2×10^{-4} kPa.L/s (2×10^{-3} mbar.L/s).

Los presentes inventores han encontrado que al garantizar que haya una entrada de oxígeno muy limitada en la columna de destilación que funciona a presión subatmosférica, es posible reducir los problemas de reacciones secundarias y la desactivación del catalizador. La reducción de la cantidad de reacciones secundarias debería mejorar la calidad del producto y reducir la necesidad de purgar los componentes pesados. La reducción de la desactivación del catalizador debería reducir la necesidad de reponer el catalizador. Siguiendo los procedimientos estándar para el diseño e implementación de procesos químicos, la persona experta no habría minimizado adecuadamente la entrada de oxígeno y habría sufrido problemas de calidad del producto y desactivación del catalizador. Los presentes inventores han reconocido que el proceso para preparar un carbonato de diarilo se puede mejorar mediante la adopción de medidas adicionales para reducir la entrada de oxígeno.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un proceso para preparar carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico. El grupo alquilo en el carbonato de dialquilo y el carbonato de alquil arilo tiene adecuadamente 1 a 4, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo o un grupo etilo, más adecuadamente un grupo etilo. Más preferiblemente, dicho carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, más preferiblemente carbonato de dietilo. El grupo arilo en el alcohol arílico, carbonato de alquil arilo y carbonato de diarilo tiene adecuadamente 6 a 12 átomos de carbono. Adecuadamente, dicho grupo arilo es un grupo fenilo. Por lo tanto, preferiblemente el alcohol arílico es fenol y el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo. Ejemplos adecuados de dicho carbonato de alquil arilo son carbonato de metil fenilo y carbonato de etil fenilo.

En la primera etapa, el carbonato de dialquilo reacciona con el alcohol arílico en presencia de un catalizador de transesterificación para proporcionar carbonato de alquil arilo y alcohol alquílico. El catalizador de transesterificación puede ser homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores posibles incluyen óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio, o metanolato o etanolato de

sodio o potasio. Los catalizadores preferidos incluyen compuestos de metal de ácido de Lewis tales como AlX_3 , TiX_3 , TiX_4 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 y SnX_4 , en donde X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, acetoxi, alcoxi, arilalcoxi y ariloxi. Los catalizadores particularmente preferidos son catalizadores homogéneos de fórmula TiX_4 en donde X puede ser igual o diferente y se selecciona de grupos alcoxi que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo etoxi o grupo fenoxi.

Adecuadamente, la concentración de catalizador es de 0,001 a 2% en peso, basado en el peso total de los reactivos que contienen el catalizador. Preferiblemente, la concentración es de 0,005 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso.

En la segunda etapa, el carbonato de alquil arilo se somete a una desproporcionación para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo. No se requiere catalizador adicional para que tenga lugar la desproporcionación.

El proceso tiene lugar en un aparato que comprende al menos dos columnas de destilación. Las columnas de destilación son columnas típicas que se usan en procesos químicos. Adecuadamente, el aparato comprende al menos tres columnas de destilación. Preferiblemente, el aparato comprende al menos cuatro columnas de destilación. Adecuadamente, el aparato puede ser como se describe en el documento WO2011067263. En una realización preferida de la invención, el aparato comprende al menos dos y preferiblemente tres columnas de destilación reactiva. Una "columna de destilación reactiva" es una columna de destilación que contiene un catalizador para efectuar una reacción química en la columna de destilación. Las columnas de destilación reactiva son seguidas preferiblemente por una columna o columnas de destilación adicionales que no contienen cantidades efectivas de catalizador y que funcionan como columnas de separación, separando el producto, el catalizador de transesterificación y los subproductos.

Las presiones en las al menos dos columnas de destilación pueden variar dentro de amplios límites. Al menos una de las columnas de destilación funciona a presión subatmosférica, que se consigue utilizando equipos de vacío. En una realización preferida en donde se usan las columnas de destilación reactiva, la presión en la parte superior de la primera columna de destilación puede ser de 200 a 700 kPa (2 a 7 bar), preferiblemente de 250 a 500 kPa (2,5 a 5 bar). La presión en la parte superior de la segunda columna de destilación puede ser de 100 a 300 kPa (0,1 a 3 bar), preferiblemente de 30 a 150 kPa (0,3 a 1,5 bar). La presión en la parte superior de la tercera columna de destilación 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 es mayor que la de la segunda columna de destilación, que a su vez es mayor que la de la tercera columna de destilación. En otra realización preferida en la que se usan dos columnas de destilación reactiva, la presión en la parte superior de la primera columna de destilación puede ser de 110 a 700 kPa (1,1 a 7 bar), preferiblemente de 200 a 500 kPa (2 a 5 bar). La presión en la parte superior de la segunda columna de destilación puede ser de 1 a 100 kPa (0,01 a 1 bar), preferiblemente de 1 a 60 kPa (0,01 a 0,6 bar).

Las temperaturas en una o más columnas de destilación también pueden variar dentro de amplios límites. La temperatura en la parte inferior 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.

Además de las columnas de destilación, el aparato comprende tuberías y conexiones adecuadas para unir adecuadamente las columnas de destilación. El aparato comprende un equipo de vacío para crear la presión subatmosférica en al menos una columna de destilación. El equipo de vacío adecuado es bien conocido por los expertos. El aparato también comprende adecuadamente un equipo de calentamiento y enfriamiento adecuado para conseguir las temperaturas preferidas en las columnas de destilación.

El aparato comprende adecuadamente al menos un circuito de reciclado mediante el cual se puede hacer volver una corriente de reacción desde una columna de destilación a una columna de destilación aguas arriba. Preferiblemente, hay un circuito de reciclado que permite que el catalizador de transesterificación se recicle de las columnas de destilación reactiva aguas abajo a una columna de destilación reactiva que esté más arriba aguas arriba.

La al menos una columna de destilación que funciona a presión subatmosférica se ha sometido a un ensayo de fuga. Un ensayo de fuga adecuado tiene las siguientes etapas:

evacuar la columna de destilación al vacío por debajo de 50 kPa (500 mbar) (p. ej. 6 kPa (60 mbar))

aislar la bomba de vacío del recipiente y sellar completamente el recipiente

mida el aumento de presión en el recipiente y determinar el tiempo correspondiente

El aumento de presión en mbar dividido por el tiempo en minutos da la pérdida de vacío en mbar/minuto. Con este valor y el volumen de la columna de destilación se puede calcular la velocidad de fuga de aire en kg/h utilizando la siguiente fórmula:

$$M_A = 0,071 \times \frac{\Delta p}{t} \cdot V$$

donde M_A es la fuga de aire en kg/h, Δp es el cambio de presión en mbar, t es el tiempo correspondiente en minutos y V es el volumen de la planta en m³. La velocidad de fuga de aire se puede convertir en una velocidad de fuga de aire en mbar.L/s utilizando la siguiente conversión:

5 1mbar.L/s = 0,0043 kg/h Aire de 20 °C

El ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire de no más de 2x10⁻⁴ kPa.L/s (2x10⁻³ mbar.L/s). Preferiblemente, el ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire no mayor de 2x10⁻⁵ kPa.L/s (2x10⁻⁴ mbar.L/s). Más preferiblemente, el ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire no mayor de 2x10⁻⁶ kPa.L/s (2x10⁻⁵ mbar.L/s). Lo más preferiblemente, el ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire no mayor de 1,2x10⁻⁶ kPa.L/s (1,2x10⁻⁵ mbar.L/s). Es deseable tener la velocidad de fuga de aire más baja posible ya que esto reducirá los problemas de reacciones secundarias y de desactivación del catalizador. Sin embargo, las consideraciones prácticas se referirán a que hay un equilibrio entre minimizar la velocidad de fuga de aire y tener un aparato económico y efectivo.

10 En los aparatos con columnas de destilación múltiple que funcionan a presión subatmosférica, es deseable que todas estas columnas de destilación hayan sido sometidas a un ensayo de fuga y todas muestren una velocidad de fuga de aire no mayor que 2x10⁻⁴ kPa.L/s (2x10⁻³ mbar.L/s). Es posible que una o más columnas (particularmente aquellas que no son columnas de destilación reactiva) podrían tener una velocidad de fuga de aire más alta, pero esto no es preferido.

15 Siguiendo procedimientos estándar para el diseño y la implementación de un procedimiento para preparar un carbonato de diarilo, el experto en la materia no habría conseguido una velocidad de fuga de aire no mayor que 2x10⁻⁴ kPa.L/s (2x10⁻³ mbar.L/s). Por ejemplo, la siguiente guía se proporciona en el sitio web de Thermo Systems Inc: para los sistemas de vacío de procesos químicos típicos, la velocidad de fuga de aire de diseño (como regla general basada en la experiencia con muchas aplicaciones exitosas) será igual a las siguientes cantidades basadas en volumen bajo vacío en el intervalo de 1 a 50 mm HgA:

Volumen bajo vacío m ³ (ft ³)	Velocidad de fuga de aire kg/h (lb/h)
2,83 (100)	2,27 (5)
14,15 (500)	4,53 (10)
19,82 (700)	6,80 (15)
28,31 (1000)	9,07 (20)
42,47 (1500)	11,34 (25)
84,95 (3000)	22,67 (50)

25

Esto se puede convertir en m³ y una velocidad de fuga de aire en mbar.L/s de la siguiente manera:

Volumen bajo vacío (m ³)	Velocidad de fuga de aire kPa.L/s (mbar.L/s)
2,8	9,8x10 ⁻⁴ (9,8x10 ⁻³)
14	2,0x10 ⁻³ (2,0x10 ⁻²)
20	2,9x10 ⁻³ (2,9x10 ⁻²)
28	3,9x10 ⁻³ (3,9x10 ⁻²)
42	4,9x10 ⁻³ (4,9x10 ⁻²)
85	9,8x10 ⁻³ (9,8x10 ⁻²)

Como se puede ver en la tabla, la velocidad de fuga de aire obtenida siguiendo estas pautas es mayor que la velocidad de fuga de aire permitida en el proceso de la presente invención.

30 Los inventores han encontrado que al minimizar la entrada de oxígeno en el aparato, y específicamente en la(s) columna(s) de destilación que funcionan a presión subatmosférica, es posible reducir los problemas de reacciones secundarias y de desactivación del catalizador. El experto en la materia debe adoptar una variedad de medidas para garantizar que el ensayo de fuga muestre una velocidad de fuga de aire no mayor que 2x10⁻⁴ kPa.L/s (2x10⁻³ mbar.L/s). Una medida es usar equipos y procedimientos que se usan típicamente en sistemas de alto vacío. Por ejemplo, se pueden apretar los vástagos y bridas. Se pueden utilizar conexiones bridadas especialmente diseñadas, por ejemplo,

35

con ranura y lengüeta o superficies de sellado mecanizadas finas y/o sellos especiales. En lugar de tener conexiones embridadas, puede ser deseable tener unidades soldadas en donde se suelden juntas diferentes piezas de aparato, reduciendo así la posibilidad de entrada de aire. Otra medida es usar un aparato en el que se pueda aplicar gas de purga (por ejemplo, nitrógeno) en la conexión de las columnas de destilación con líneas que proporcionan gas y eliminan gas de las columnas de destilación. Tal aparato se describe, por ejemplo, en el documento US2015136238. Los elementos de brida se pueden conectar a las líneas y la una o más columnas de destilación y las juntas interior y exterior se pueden posicionar entre las bridas. El gas de purga puede aplicarse entre las juntas interna y externa, lo que ayuda a evitar la entrada de aire en la conexión entre la línea y la columna de destilación.

La presente invención proporciona además un proceso para fabricar un policarbonato preparando un carbonato de diarilo de acuerdo con el proceso de la presente invención y haciendo reaccionar el carbonato de diarilo con un compuesto dihidroxi aromático. Además, preferiblemente, dicho compuesto dihidroxi aromático es bisfenol A, que es 4,4'-(propan-2-iliden)difenol. Los procesos para preparar policarbonatos se describen, por ejemplo, en los documentos US5747609, WO2005026235 y WO2009010486.

La invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente experimento.

Degradación térmica del carbonato de difenilo.

Se llevó a cabo un experimento para demostrar que la entrada de aire afecta la degradación térmica del carbonato de difenilo. Una serie de muestras de 50 g de carbonato de difenilo de la misma calidad se calentó en un recipiente cerrado de acero inoxidable de 100 ml a las temperaturas mostradas en la tabla 1 durante un período de 3 horas bajo nitrógeno y aire, respectivamente. El número de color APHA Pt-Co, que es una escala de amarillamiento definida por la norma ASTM D1209, se midió para las muestras de DPC después del calentamiento:

Tabla 1

Temperatura/tiempo de calentamiento	Número de color APHA Pt-Co	
	Bajo nitrógeno	Bajo el aire
90 °C/3 horas	6	6
140 °C/3 horas	6	7
160 °C/3 horas	6	9
180 °C/3 horas	6	13
220 °C/3 horas	7	18
255 °C/3 horas	10	28
280 °C/3 horas	19	52

Un número de color más alto (mayor amarillez) es indicativo de la degradación del carbonato de difenilo y la formación de cuerpos de color. Esto muestra que la entrada de aire (a un nivel de oxígeno de aproximadamente 200 ppm en los ejemplos anteriores), particularmente cuando se acompaña de altas temperaturas, puede causar degradación del carbonato de difenilo. Si no se controlan las velocidades de fuga de aire y se diseña un proceso para preparar carbonato de difenilo de acuerdo con los principios estándar, entonces podrían existir fácilmente niveles de oxígeno de 200 ppm en las columnas de destilación, causando así la degradación del producto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un carbonato de diarilo a partir de un carbonato de dialquilo y un alcohol arílico que comprende:

5 una primera etapa en donde el carbonato de dialquilo reacciona con el alcohol arílico en presencia de un catalizador de transesterificación para proporcionar carbonato de alquil arilo y alcohol alquílico; y

una segunda etapa en donde el carbonato de alquil arilo se somete a desproporciónación para producir carbonato de diarilo y carbonato de dialquilo;

10 en donde el proceso tiene lugar en un aparato que comprende al menos dos columnas de destilación, y al menos una de las columnas de destilación funciona a presión subatmosférica que se consigue usando un equipo de vacío; y en donde la al menos una columna de destilación que funciona a presión subatmosférica se ha sometido a un ensayo de fuga y el ensayo de fuga muestra una velocidad de fuga de aire de no más de 2×10^{-4} kPa.L/s (2×10^{-3} mbar.L/s).
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el alcohol arílico es fenol y el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo.
4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el catalizador de transesterificación es un catalizador homogéneo de fórmula TiX_4 en el que X puede ser igual o diferente y se selecciona de grupos alcoxi que contienen de 1 a 6 átomos de carbono.
- 20 5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el aparato comprende al menos dos columnas de destilación reactiva.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el aparato comprende tres columnas de destilación reactiva.
- 25 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la presión en la parte superior de una primera columna de destilación reactiva es de 200 a 700 kPa (2 a 7 bar), la presión en la parte superior de una segunda columna de destilación reactiva es de 10 a 300 kPa (0,1 a 3 bar) y la presión en la parte superior de una tercera columna de destilación reactiva es de 1 a 60 kPa (10 a 600 mbar), y 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.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde hay una conexión entre al menos una columna de destilación que funciona a presión subatmosférica y una línea que proporciona gas o elimina gas de la columna de destilación, y se aplica un gas de purga en la conexión.
9. Un proceso para fabricar un policarbonato preparando un carbonato de diarilo mediante un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, y haciendo reaccionar el carbonato de diarilo con un compuesto dihidroxi aromático.
- 35 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el compuesto dihidroxi aromático es 4,4'-(propan-2-ilideno)difenol.