(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 769 083**

(51) Int. CI.:

C08G 64/30 (2006.01)
C07C 68/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2016 PCT/US2016/067672**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17112627**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2016 E 16823133 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3394146**

(54) Título: **Método para preparar un policarbonato fundido**

(30) Prioridad:

22.12.2015 US 201562270725 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

(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

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar un policarbonato fundido

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método para producir un oligómero a partir de un carbonato de dialquilo y un compuesto dihidroxi.

Antecedentes de la invención

El policarbonato aromático, al que se hace referencia en la presente también como policarbonato, es una materia prima ampliamente usada en muchos sectores de fabricación diferentes. Debido a la dureza y transparencia del material, puede aplicarse en aplicaciones tan diversas como ventanas de automóviles y lentes ópticas. Se cree que la demanda de policarbonato aumentará significativamente en los próximos años, lo que requerirá mejoras en la producción de policarbonato, particularmente en términos de eficiencia e impacto ambiental.

Se conocen varios procesos para la producción de policarbonato. Por ejemplo, un proceso que incluye la reacción de fosgeno y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (BPA) en condiciones de transferencia de fase se aplica a escala industrial. Sin embargo, este proceso tiene los inconvenientes inherentes de emplear el componente tóxico fosgeno y crear corrientes residuales que contienen cloruro.

Un proceso diferente que no requiere el uso de fosgeno se basa en la transesterificación de BPA con carbonato de dialquilo o carbonato de diarilo. El uso de un carbonato de dialquilo tiene la desventaja de que, en la transesterificación con bisfenolacetona, no es lo suficientemente reactivo en condiciones comercialmente razonables para formar cantidades suficientes de policarbonato polimérico. Además, el alcohol alquílico que se libera no se usa en ninguna otra parte del proceso para producir policarbonato, y el reciclaje del alcohol alquílico para la producción de carbonato de dialquilo requiere una purificación sustancial.

El uso de un carbonato de diarilo, en particular el carbonato de difenilo (DPC), tiene la ventaja de que es lo suficientemente reactivo como para formar policarbonato polimérico. Además, el fenol se libera en la reacción del carbonato de difenilo con bisfenolacetona para formar policarbonato, por ejemplo, como se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 5589564. A su vez, este fenol puede reciclarse para la producción de bisfenolacetona o carbonato de difenilo, para lo cual es una materia prima principal. El carbonato de difenilo es costoso y es deseable encontrar una manera de llevar a cabo este proceso sin el costo sustancial de usar grandes cantidades de carbonato de difenilo. El proceso anterior para la producción de policarbonato deja un amplio margen de mejora, en particular en vista de las materias primas que se usan.

El documento JP S64-16826 describe un proceso para producir policarbonato que comprende tres etapas. En la primera etapa, la bisfenolacetona se hace reaccionar con un carbonato de dialquilo en una proporción en el intervalo de 1: 1 a 1: 100. Esta reacción produce un dialquil biscarbonato de bisfenolacetona que luego reacciona con una cantidad equimolar o mayor de carbonato de difenilo para producir policarbonato. En la tercera etapa, el carbonato de alquilfenilo producido como subproducto se convierte en carbonato de difenilo y carbonato de dialquilo.

En la etapa (a) del proceso de la reivindicación 1 del documento EP1134248A1, se hace reaccionar un carbonato de alquilo de fórmula (III) con un diol alifático de fórmula (IV) en el que en la última fórmula (IV) R' es un radical alquileno.

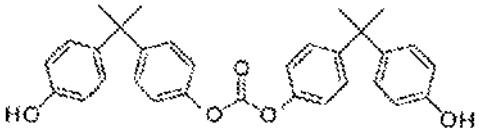
Resumen de la invención

Esta invención proporciona un proceso para producir policarbonato que comprende: a) poner en contacto un carbonato de dialquilo con un compuesto dihidroxi en una zona de oligomerización en presencia de un catalizador de oligomerización en condiciones de oligomerización para formar un primer intermedio; y b) poner en contacto el primer intermedio con un carbonato de diarilo en una zona de polimerización en presencia de un catalizador de polimerización en condiciones de polimerización para producir el policarbonato en el que la relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo en la zona de oligomerización es al menos 2:1, y en donde el compuesto dihidroxi es un compuesto dihidroxi aromático.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona una nueva forma de formar policarbonato. El proceso comprende poner en contacto un carbonato terminado en dihidroxi con un carbonato de diarilo. El carbonato terminado en dihidroxi puede ser, por ejemplo, un carbonato con una molécula de BPA en cada extremo, y el carbonato de diarilo puede ser carbonato de difenilo. Esto permite la producción de policarbonato usando menos carbonato de diarilo que en procesos conocidos similares porque el uso de un carbonato terminado en dihidroxi requiere que se proporcione menos carbonato de diarilo. El carbonato terminado en dihidroxi se produce mediante un proceso que comprende poner en contacto un exceso de un compuesto de dihidroxi con un carbonato de dialquilo para producir el oligómero. En esta solicitud, el oligómero puede ser un monómero o más de un monómero unidos entre sí.

El carbonato terminado en dihidroxi es un carbonato con un compuesto dihidroxi en cada extremo. El compuesto dihidroxi es un compuesto dihidroxi aromático. El carbonato terminado en dihidroxi puede tener la Fórmula I.



(I)

El carbonato terminado en dihidroxi puede formarse por reacción de un compuesto dihidroxi con un carbonato de dialquilo. El compuesto dihidroxi en cada extremo corresponderá al compuesto dihidroxi usado en esta reacción y el resto carbonato corresponderá al carbonato de dialquilo usado en esta reacción.

El compuesto dihidroxi usado para formar el carbonato terminado en dihidroxi puede comprender uno o más dioles alifáticos. Las realizaciones de dioles alifáticos adecuados incluyen: isosorbida; 1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol; triciclodecano-dimetanol; 4,8-bis(hidroximetil) triciclodecano; tetrametilciclobutanodiol; 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol; cis/trans-1,4-ciclohexanodimetanol; ciclohex-1,4-ilenodimetanol; trans-1,4-ciclohexanodimetanol; trans-1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano; cis-1,4-ciclohexanodimetanol; cis-1,4-bis (hidroximetil) ciclohexano; cis-1,2-ciclohexanodimetanol; 1,1'-bi (ciclohexil)-4,4'-diol; diciclohexil-4,4'-diol; 4,4'-dihidroxibiciclohexilo; y poli(etilenglicol).

El compuesto dihidroxi usado para formar el carbonato terminado en dihidroxi puede comprender uno o más ácidos. Las realizaciones de ácidos adecuados incluyen: ácido 1,10-dodecanoico; ácido adípico; ácido hexanodioico, ácido isoftálico; ácido 1,3-bencenodicarboxílico; ácido teraftálico; ácido 1,4-bencenodicarboxílico; ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; ácido 3-hidroxibenzoico; y ácido 4-hidroxibenzoico.

El compuesto dihidroxi usado para formar el carbonato terminado en dihidroxi puede comprender uno o más compuestos dihidroxi aromáticos. Un compuesto dihidroxi aromático es un compuesto aromático que comprende dos grupos hidroxilo en uno o más anillos aromáticos. Los ejemplos de compuestos dihidroxi aromáticos incluyen bisfenol, por ejemplo, BPA, que es un compuesto dihidroxi aromático preferido y dihidroxi benceno, por ejemplo, resorcinol.

Los compuestos dihidroxi aromáticos pueden ser bisfenoles que tienen uno o más grupos halógeno, nitro, ciano, alquilo o cicloalquilo. Las realizaciones de bisfenoles adecuados incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (BPA); 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-3-isopropilfenil) propano; 2,2-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil) propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil) propano; 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil) propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil) propano; 2,2-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-di-isopropil-1-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil) propano; 2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil) propano; 2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil) propano; 2,2-bis(2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-t-butil-4-hidroxi-fenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3,5-di sopropil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil) ciclohexano; 1,1-bis(2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; bis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3,5-di-isopropil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(2,6-

dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano; 4,4'-dihidroxi-1,1-bifenil; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-1,1-bifenil; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dioctil-1,1-bifenil; 4,4'-dihidroxidifeniléter; 4,4'-dihidroxidifeniltioéter; 1,3-bis (2-(4-hidroxifenil)-2-propil) benceno; 1,3-bis(2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil) benceno; 1,4-bis(2-(4-hidroxifenil)-2-propil) benceno y 1,4-bis(2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil) benceno.

Las realizaciones de dihidroxibencenos adecuados incluyen hidroquinona, resorcinol, metilhidroquinona, butilhidroquinona, fenilhidroquinona, 4-fenilresorcinol y 4-metilresorcinol.

Las realizaciones de dihidroxinaftalenos adecuados incluyen 2,6-dihidroxinaftaleno; 2,6-dihidroxi-3-metil naftaleno; 2,6-dihidroxi-3-fenil naftaleno; 1,4-dihidroxinaftaleno; 1,4-dihidroxi-2-metil naftaleno; 1,4-dihidroxi-2-fenil naftaleno y 1,3-dihidroxinaftaleno.

En una realización, el carbonato de dialquilo está representado por la fórmula R^1OCOOR^1. En otra realización, el carbonato de dialquilo está representado por la fórmula R^1OCOOR^2. R^1 y R^2 representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de R^1 y R^2 incluyen un grupo alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y ciclohexilmetilo e isómeros de los mismos. Los ejemplos adicionales de R^1 y R^2 incluyen un grupo alicíclico, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloheptilo e isómeros de los mismos.

El grupo alquilo o alicíclico puede estar sustituido con un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxi inferior, un grupo ciano y un átomo de halógeno.

Ejemplos del carbonato de dialquilo donde los grupos alquilo son los mismos son carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de dinonilo, carbonato de didecilo, carbonato de diciclopentilo, carbonato de diciclohexilo, carbonato de dicicloheptilo, e isómeros de los mismos.

Ejemplos del carbonato de dialquilo donde los grupos alquilo son diferentes son carbonato de metiletilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de metilbutilo, carbonato de metilpentilo, carbonato de metilhexilo, carbonato de metilheptilo, carbonato de metiloctilo, carbonato de metilnonilo y carbonato de metildecilo e isómeros de los mismos. Otros ejemplos incluyen cualquier combinación de grupos alquilo que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, carbonato de etilpropilo, carbonato de etilbutilo, carbonato de propilbutilo e isómeros de los mismos.

Se prefiere un carbonato de dialquilo donde R^1 y/o R^2 es un grupo alquilo que tiene cuatro o menos átomos de carbono. Lo más preferiblemente, el carbonato de dialquilo es carbonato de dietilo.

El carbonato de dialquilo se puede producir mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica. Por ejemplo, el carbonato de dialquilo se puede producir mediante el método descrito en la Patente de EE. UU. Nº. 7763745, donde se introduce un carbonato de alquileno y una materia prima de alcanol en una zona de reacción para reaccionar en presencia de un catalizador de transesterificación para producir una corriente rica en alcanodiol y una corriente que comprende carbonato de dialquilo y alcanol cuyas corrientes se separan mediante una o más etapas para producir una corriente rica en carbonato de dialquilo.

El catalizador de oligomerización usado en la reacción de estos reactivos puede ser cualquier catalizador de transesterificación conocido. El catalizador puede ser heterogéneo u homogéneo. En otra realización, se pueden usar catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos.

El catalizador de polimerización usado en la reacción de estos reactivos puede ser heterogéneo u homogéneo. En otra realización, se pueden usar catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos.

Se puede usar el mismo catalizador para las etapas de oligomerización y polimerización. En otra realización, se pueden usar diferentes catalizadores para las etapas de oligomerización y polimerización. En una realización, se usa un catalizador heterogéneo en la etapa de oligomerización, y se usa un catalizador diferente, ya sea homogéneo o heterogéneo, en la etapa de polimerización.

El catalizador puede incluir hidruros, óxidos, hidróxidos, alcoholatos, amidas o sales de metales alcalinos, es decir, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. El catalizador puede ser un hidróxido o alcoholato de potasio o sodio. Otros catalizadores adecuados son las sales de metales alcalinos, por ejemplo, acetatos, propionatos, butiratos o carbonatos, por ejemplo, acetato de sodio. Además, se pueden usar derivados del ácido etilendiaminotetraacético, tal como la sal tetrasódica EDTA y la sal disódica de magnesio EDTA y combinaciones de los mismos. Otros catalizadores adecuados comprenden una fuente de iones de metales alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio o mezclas de los mismos.

El catalizador puede comprender sal (es) de un ácido inorgánico no volátil, por ejemplo, sales de un ácido inorgánico no volátil tal como NaH_2PO_3, NaH_2PO_4, KH_2PO_4, CsH_2PO_4, $Cs_2H_2PO_4$ o mezclas de los mismos. Alternativamente, el

catalizador puede comprender sal(es) de metales alcalinos de ácido fosfórico, tales como $NaKHPO_4$, $CsNaHPO_4$, $CsKHPO_4$ y mezclas de los mismos.

Otros catalizadores adecuados incluyen fosfinas, arsinas o compuestos de azufre divalentes y compuestos de selenio y sales de onio de los mismos. Los ejemplos de este tipo de catalizador incluyen tributilfosfina; trifenilfosfina; difenilfosfina; 1,3-bis(difenilfosfino) propano; trifenilarsina; trimetilarsina; tributilarsina; 1,2-bis(difenilarsino) etano; trifenilantimonio; sulfuro de difenilo; disulfuro de difenilo; difenilselenida; haluro de tetrafenilfosfonio (Cl, Br, I); haluro de tetrafenilarsonio (Cl, Br, I); haluro de trifenilsulfonio (Cl, Br, I). El catalizador puede comprender compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el catalizador puede comprender hidróxido de tetrametilfosfonio, acetato de tetrametilfosfonio, formiato de tetrametilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfonio, acetato de tetrabutilfosfonio, acetato de tetrafenilfosfonio, fenóxido de tetrafenilfosfonio y combinaciones de los mismos.

Los catalizadores adecuados adicionales incluyen complejos o sales de estaño, titanio o circonio. Los ejemplos de este tipo de catalizador incluyen ácido butilestannónico; metóxido de estaño; dimetilestaño; óxido de dibutilestaño; dilaurato de dibutilestaño; hidruro de tributilestaño; cloruro de tributilestaño; etilhexanoatos de estaño (II); alcóxidos de circonio (metilo, etilo o butilo); haluros de circonio (IV) (F, Cl, Br, I); nitratos de circonio; acetilacetonato de circonio; alcóxidos de titanio (metilo, etilo o isopropilo); acetato de titanio; acetilacetonato de titanio.

El catalizador puede ser una resina de intercambio iónico que contiene grupos funcionales adecuados, por ejemplo, grupos de amina terciaria, grupos de amonio cuaternario, grupos de ácido sulfónico y grupos de ácido carboxílico. El catalizador puede ser un silicato de metal alcalino o alcalinotérreo. El catalizador puede comprender un elemento del Grupo 4 (tal como titanio), del Grupo 5 (tal como vanadio), del Grupo 6 (tal como cromo o molibdeno) o del Grupo 12 (tal como zinc) de la Tabla Periódica de los Elementos, o estaño o plomo, o una combinación de tales elementos, tal como una combinación de zinc con cromo (por ejemplo, cromito de zinc). Estos elementos pueden estar presentes en el catalizador como un óxido, como óxido de zinc.

El catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en hidróxidos de sodio, carbonatos de sodio, hidróxidos de litio, carbonatos de litio, hidróxidos de tetraalquilamonio, carbonatos de tetraalquilamonio, alcóxidos de titanio, alcóxidos de plomo, alcóxidos de estaño y aluminofosfatos.

El contacto del compuesto dihidroxi y el carbonato de dialquilo puede tener lugar en una etapa de reacción discontinua, semicontinua o continua. La reacción de oligomerización puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor, por ejemplo, un reactor discontinuo, un reactor discontinuo con extracción de vacío, un reactor discontinuo con una columna de destilación; o una columna de destilación catalítica. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un reactor que proporciona la eliminación de alcohol durante la reacción. La reacción es una reacción de equilibrio, y la eliminación del alcohol desplaza el equilibrio a favor de los productos deseados.

En una columna de destilación catalítica o reactiva, la reacción tiene lugar en el mismo lugar donde tiene lugar la separación de reactivos y productos. En esta columna, hay una zona de reacción que se puede definir como la porción de la columna de destilación reactiva donde está presente el catalizador. Este catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo.

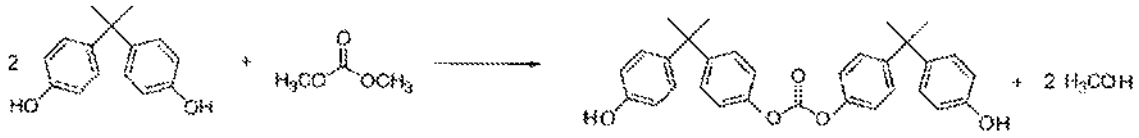
La reacción puede llevarse a cabo en reactores discontinuos múltiples que funcionan con sus ciclos de operación fuera de sincronización. De esta manera, el producto se produciría continuamente y cualquier etapa de reacción adicional podría llevarse a cabo de forma continua.

En una realización de una operación semicontinua, el compuesto dihidroxi, el carbonato de dialquilo y el catalizador pueden combinarse en un reactor de recipiente agitado. El reactor se puede conectar a un aparato de destilación que elimina el alcohol que se forma como parte de la reacción. Esto desplaza el equilibrio hacia los productos y mejora el rendimiento de la reacción. Si el carbonato de dialquilo se elimina a través del aparato de destilación, éste puede reciclarse al reactor.

El primer producto de adición formado por la reacción es un intermedio de carbonato de dihidroxialquilo. Por ejemplo, si el compuesto dihidroxi es BPA y el carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo, entonces el intermedio formado sería carbonato de metil-BPA.

El intermedio se hace reaccionar adicionalmente, ya sea por desproporción o por transesterificación adicional con un compuesto dihidroxi adicional. La reacción de desproporción daría como resultado la producción de carbonato de dialquilo. La transesterificación adicional daría como resultado la producción de una molécula de carbonato terminada en ambos extremos con un compuesto dihidroxi.

La reacción global se lleva a cabo con un exceso de compuesto dihidroxi para asegurar que haya suficiente compuesto dihidroxi para producir el carbonato terminado en dihidroxi. Por ejemplo, si el compuesto dihidroxi es BPA y el carbonato de dialquilo es carbonato de dimetilo, la reacción producirá carbonato terminado con BPA. Esta reacción general se muestra a continuación:



La reacción se lleva a cabo para producir la mayor cantidad de carbonato terminado en dihidroxi como sea posible. Se produce el primer intermedio, carbonato de dihidroxialquilo, pero la reacción se lleva a cabo para minimizar la cantidad de carbonato de dihidroxialquilo que queda al final de la reacción.

Las condiciones de oligomerización de la etapa de reacción se pueden ajustar para proporcionar la eliminación del alcohol formado y también para asegurar velocidades de reacción adecuadas. Si la temperatura es demasiado alta o la presión demasiado baja, entonces los reactivos pueden conducirse fuera de la zona de reacción a través del aparato de destilación o pueden promoverse reacciones secundarias.

La oligomerización se lleva a cabo preferiblemente a una presión de menos de 2,03 MPa. La presión está preferiblemente en un intervalo de 101,3 kPa a 2,03 MPa. La oligomerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 110 °C a 330 °C, preferiblemente de 160 °C a 300 °C, y lo más preferiblemente de 180 °C a 280 °C.

Las condiciones del reactor pueden cambiar a medida que avanza la reacción. Inicialmente, la temperatura y la presión deben ser tales que la temperatura sea lo suficientemente alta como para conducir la reacción y evaporar cualquier alcohol formado. La temperatura no debe ser demasiado alta ya que también evaporará el carbonato de dialquilo antes de que reaccione con el compuesto dihidroxi. Además, las temperaturas más altas pueden provocar reacciones secundarias no deseadas.

Se prefiere usar un exceso del compuesto dihidroxi para asegurar que la reacción proceda a producir el carbonato terminado en dihidroxi. La alimentación al reactor comprende un compuesto dihidroxi y carbonato de dialquilo en una relación molar de al menos 2:1. La relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo es preferiblemente al menos 3:1, más preferiblemente 5:1 y lo más preferiblemente 10:1. La relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo está preferiblemente en un intervalo de 2:1 a 100:1, preferiblemente en un intervalo de 5:1 a 50:1.

Debido al exceso de compuesto dihidroxi usado, se prefiere eliminar parte o la totalidad del compuesto dihidroxi en exceso después de que se lleva a cabo la reacción y se forma el carbonato terminado en dihidroxi. Esto proporciona un producto de carbonato terminado en dihidroxi más puro que puede usarse en pasos de reacción adicionales si se desea. En otra realización, el exceso de compuesto dihidroxi puede dejarse con el carbonato terminado en dihidroxi.

Se puede formar alcohol durante la reacción. Por ejemplo, si se usa carbonato de dimetilo como el carbonato de dialquilo, entonces se formará metanol; y si se usa carbonato de dietilo como carbonato de dialquilo, entonces se formará etanol. Además, se pueden formar otros subproductos, incluidos los isómeros del oligómero.

El oligómero formado en esta reacción puede hacerse reaccionar adicionalmente con el mismo carbonato de dialquilo o uno diferente.

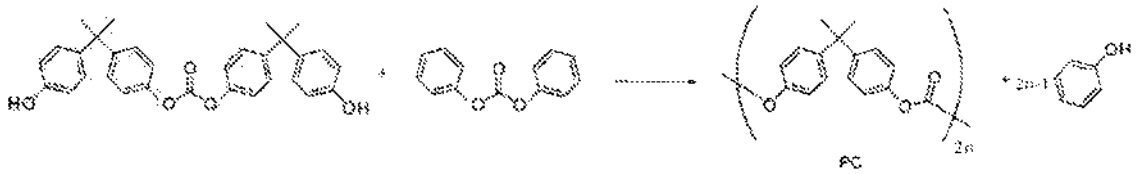
El contacto del carbonato terminado en dihidroxi y el carbonato de diarilo puede tener lugar en una etapa de reacción discontinua, semicontinua o continua. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier tipo de reactor, por ejemplo, un reactor discontinuo, un reactor discontinuo con extracción de vacío, un reactor discontinuo con una columna de destilación; o una columna de destilación catalítica. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un reactor que proporciona la eliminación de alcohol durante la reacción. La reacción es una reacción de equilibrio, y la eliminación del alcohol desplaza el equilibrio a favor de los productos deseados.

En una columna de destilación catalítica o reactiva, la reacción tiene lugar en el mismo lugar donde tiene lugar la separación de reactivos y productos. En esta columna, hay una zona de reacción que se puede definir como la porción de la columna de destilación reactiva donde está presente el catalizador. Este catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo.

La reacción puede llevarse a cabo en reactores discontinuos múltiples que funcionan con sus ciclos de operación fuera de sincronización. De esta manera, el producto se produciría continuamente y cualquier etapa de reacción adicional podría llevarse a cabo de forma continua.

En una realización de una operación semicontinua, el carbonato terminado en dihidroxi, el carbonato de diarilo y el catalizador se pueden combinar en un reactor de recipiente agitado. El reactor se puede conectar a un aparato de destilación que elimina el alcohol que se forma como parte de la reacción. Esto desplaza el equilibrio hacia los productos y mejora el rendimiento de la reacción. Si se elimina el carbonato de diarilo a través del aparato de destilación, éste se puede reciclar al reactor.

De acuerdo con una realización preferida, la reacción global se muestra a continuación, cuando el carbonato terminado en dihidroxi es carbonato de di-bisfenolacetona y el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo:



En esta realización, la reacción de polimerización produce oligómeros superiores y finalmente forma policarbonatos. La reacción también produce fenol que puede reciclarse en una etapa para producir el carbonato de difenilo o un compuesto dihidroxi aromático.

Las condiciones de reacción de polimerización son similares a las usadas para la producción de policarbonato usando bisfenolacetona y carbonato de difenilo. Las condiciones de polimerización de la etapa de reacción se pueden ajustar para proporcionar la eliminación del alcohol formado y también para asegurar velocidades de reacción adecuadas. Si la temperatura es demasiado alta o la presión demasiado baja, entonces los reactivos pueden conducirse fuera de la zona de reacción a través del aparato de destilación o pueden promoverse reacciones secundarias.

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una presión de menos de 2,03 MPa. La presión está preferiblemente en un intervalo de 0,01 kPa a 2,03 MPa, preferiblemente de 0,1 kPa a 50 kPa. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 170 °C a 350 °C, preferiblemente de 190 °C a 320 °C.

Las condiciones del reactor pueden cambiar a medida que avanza la reacción. Inicialmente, la temperatura y la presión deben ser tales que la temperatura sea lo suficientemente alta como para conducir la reacción y evaporar cualquier alcohol formado. En una realización, la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 190 °C a 320 °C a presiones muy bajas, por ejemplo, 0,1 kPa. La temperatura está inicialmente en el extremo inferior de este intervalo y a medida que avanza la reacción, la temperatura aumenta gradualmente. La presión es inicialmente de 20 kPa y disminuye gradualmente a 0.1 kPa. La temperatura en las etapas posteriores de la reacción debe ser lo suficientemente alta como para mantener un flujo de polímero fundido suficientemente alto, que se vuelve más viscoso a medida que avanza la polimerización. La temperatura no debe ser demasiado alta, ya que también provocará reacciones secundarias no deseadas. La presión debe ser lo suficientemente baja como para eliminar el fenol formado en la reacción de esta masa fundida viscosa.

Una vez que comienza el proceso de polimerización, los reactivos pueden pasar a través de una pluralidad de reactores en serie. Las etapas posteriores al contacto inicial del carbonato terminado en dihidroxi y el carbonato de difenilo pueden proceder de una manera similar a cualquier proceso conocido de fusión de policarbonato. Esto incluye el diseño y la operación de reactores, y el uso de aditivos que imparten propiedades útiles al policarbonato resultante.

Dado que el material de partida ya comprende un resto carbonato en el carbonato terminado en dihidroxi, se requiere menos carbonato de diarilo para formar el policarbonato. Si se usa una corriente pura de carbonato terminado en dihidroxi, entonces se requiere un mol de carbonato de diarilo por cada mol de carbonato terminado en dihidroxi. La relación molar preferida de carbonato terminado en dihidroxi a carbonato de diarilo está en el intervalo de 1:2 a 2:1.

Si un ligero exceso de carbonato terminado en dihidroxi o el carbonato de diarilo se agrega al reactor, entonces el policarbonato resultante terminará en uno o el otro de los compuestos correspondientes. Además, cualquier aditivo u otros componentes conocidos por ser útiles en la producción de policarbonato se pueden agregar a la reacción de polimerización.

La ruta regular para producir policarbonato fundido típicamente es hacer reaccionar 1 mol de carbonato de difenilo con 1 mol de BPA. La reacción descrita en la presente comprende típicamente hacer reaccionar 1 mol de carbonato de difenilo con 1 mol de carbonato terminado en dihidroxi. Por lo tanto, en esta reacción, se usa $^1/_2$ mol de carbonato de difenilo para reaccionar con 1 mol de BPA.

Si la corriente de carbonato terminado en dihidroxi contiene impurezas, por ejemplo, compuestos dihidroxi aromáticos de la fabricación del carbonato terminado en dihidroxi, estos también se pueden convertir, pero requerirán carbonato de diarilo adicional.

Se puede formar alcohol durante la reacción. Por ejemplo, si se usa carbonato de difenilo como el carbonato de diarilo, entonces se formará fenol. Además, se pueden formar otros subproductos, incluidos los isómeros de los materiales de partida y la ramificación de las cadenas de policarbonato a partir de la reorganización de Fries.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

BPA (38,7 g/170 mmol) y DEC (1,65 g/14 mmol) se mezclaron con 0,056 g de $Ti(OEt)_4$, dando como resultado una mezcla que contenía aproximadamente 290 ppm de Ti. La mezcla de reacción se calentó en un reactor discontinuo autoclave a 180 °C bajo agitación constante. Después de una hora, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se analizó usando GC y FTIR. El análisis mostró que aproximadamente el 15% de la DEC se convirtió en di-BPA-carbonato. Además, parte de la DEC se convirtió en carbonato de etil-BPA.

Ejemplo 2

En otro ejemplo más, se realiza la transesterificación entre BPA y DMC, y la reacción por producto metanol se elimina del sistema de reacción a través de tamices moleculares 4A. La reacción se llevó a cabo mediante reflujo de una mezcla de BPA (41,2 g/180 mmol) y DMC (1,48 g/16 mmol) en presencia de 0,061 g de $Ti(OEt)_4$ (aproximadamente 300 ppm de Ti), el metanol se eliminó continuamente sobre 5g de tamices moleculares 4A en un extractor Soxhlet. Después de 1 hora a 180 °C, aproximadamente el 26% de DMC se convirtió en di-BPA-carbonato. Además, parte del DMC se convirtió en carbonato de metil-BPA.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se mezcló una mezcla de aproximadamente 24,5 g de carbonato de di-bisfenolacetona (50,8 mmol) y 6,5 g de BPA (28,5 mmol) con 17,8 g de DPC (83,3 mmol) en presencia de 10 ppm de hidróxido de litio. La polimerización se realizó en una configuración de destilación al vacío discontinua: un matraz de fondo redondo de vidrio de 200 ml equipado con un aparato de agitación mecánica que incluye una paleta agitadora de teflón, un controlador de presión preciso y una manta de calentamiento, así como un receptor superior. La mezcla de reacción se calentó primero a 200 °C a 300 mbar durante 2 horas, y luego la temperatura se incrementó lentamente a 260 °C y la presión se redujo a 0,5 mbar durante un período de tiempo de 15 minutos. Las condiciones de polimerización se mantuvieron a 260 °C/0,5 mbar durante 1 hora después. El análisis molecular mostró que la muestra de polímero tiene un Mn de 13000.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir policarbonato que comprende:
   a. poner en contacto un carbonato de dialquilo con un compuesto dihidroxi en una zona de oligomerización en presencia de un catalizador de oligomerización en condiciones de oligomerización para formar un primer intermedio; y
   b. poner en contacto el primer intermedio con un carbonato de diarilo en una zona de polimerización en presencia de un catalizador de polimerización en condiciones de polimerización para producir el policarbonato
   en el que la relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo en la zona de oligomerización es al menos 2:1, y en donde el compuesto dihidroxi es un compuesto dihidroxi aromático.

2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además pasar el intermedio de la etapa a) a una zona de oligomerización adicional para producir un oligómero con una longitud de cadena más larga que el oligómero de la etapa a).

3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende además pasar el policarbonato desde la etapa b) a una zona de polimerización adicional para producir un polímero con una longitud de cadena más larga que el policarbonato de la etapa b).

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que se usa el mismo catalizador para la etapa a) y la etapa b).

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además eliminar al menos una porción de cualquier compuesto dihidroxi sin reaccionar del primer intermedio antes de hacer reaccionar el primer intermedio en la etapa b).

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que se forma un alcohol durante la oligomerización.

7. El proceso de la reivindicación 6, que comprende además eliminar al menos una porción del alcohol como una corriente de producto de alcohol.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el carbonato de dialquilo se selecciona del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y mezclas de los mismos.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto dihidroxi es bisfenolacetona.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el primer intermedio es un compuesto de carbonato de di-bisfenolacetona.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde la relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo en la zona de oligomerización está en el intervalo de 2:1 a 100:1.

13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la relación molar del compuesto dihidroxi al carbonato de dialquilo en la zona de oligomerización es al menos 5:1.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la relación molar del primer intermedio al carbonato de diarilo en la zona de polimerización es de 1:2 a 2:1.