(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 277**

(51) Int. Cl.:
C07C 68/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01126599 .8**
(86) Fecha de presentación : **19.11.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1216981**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

(54) Título: **Procedimiento continuo para la preparación de ésteres diarílicos de ácido carbónico.**

(30) Prioridad: **19.12.2000 DE 100 63 297**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es: **Alewelt, Wolfgang;**
Kühling, Steffen;
Vandem Eynde, Johan y
Van Meirvenne, Dirk

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo para la preparación de ésteres diarílicos de ácido carbónico.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de ésteres diarílicos de ácido carbónico por un procedimiento continuo en dos etapas, en el que los ésteres diarílicos de ácido carbónico se preparan por reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali en la interfase a bajas temperaturas de reacción y el valor de pH de la reacción en cada etapa se mantiene en un estrecho intervalo.

La preparación de ésteres diarílicos de ácido carbónico por el proceso de interfase está descrita en principio en la bibliografía, por ejemplo, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), págs. 50/51. En el documento US-P 4016190 se describe un procedimiento de preparación de ésteres diarílicos de ácido carbónico que se realiza a temperaturas >65°C. En este procedimiento, el valor de pH se ajusta en primer lugar bajo (pH 8 a 9) y a continuación alto (10 a 11).

Sin embargo, en este conocido procedimiento, la pureza del producto obtenido directamente deja mucho que desear, lo que hace necesarias costosas operaciones de purificación. También representan un problema los altos valores de fenol residual en las aguas residuales de este proceso, contaminan el medio ambiente y suponen un aumento de la problemática de las aguas residuales para las plantas depuradoras. Además, en el caso de productos en masa como los carbonatos de diarilo, siempre es deseable mejorar los rendimientos.

Por tanto, a partir del estado de la técnica expuesto anteriormente, se plantea el objetivo de hacer disponible un procedimiento que proporcione productos con alta pureza y buen rendimiento, para reducir el coste de purificación. También sería deseable un alivio de la carga orgánica de las aguas residuales para reducir la contaminación ambiental o la problemática de las aguas residuales en las plantas depuradoras.

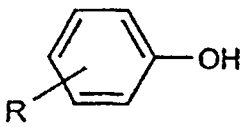
De forma sorprendente se ha descubierto ahora que, en la preparación continua de ésteres diarílicos de ácido carbónico por reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali en la interfase, a bajas temperaturas de reacción y un valor de pH de la reacción en la primera etapa de 11-12, así como un valor de pH de la segunda etapa de 7,5-10, se obtienen un alto rendimiento de fosgeno, una alta conversión y una gran pureza del producto con, simultáneamente, bajos valores de fenol residual en las aguas residuales. Con ello, al contrario que en el estado de la técnica, pueden obtenerse productos de alta pureza directamente a partir de la reacción. Con ello se simplifica grandemente el proceso de purificación posterior.

Los bajos valores de fenol residual contribuyen además a una reducción de la contaminación ambiental o de la problemática de las aguas residuales en las plantas depuradoras.

El álcali empleado puede ser una lejía alcalina (hidróxido de Na, K, Li, Ca), se prefiere lejía sódica, y en el procedimiento según la invención se emplea preferentemente como disolución al 20-55% en peso, con especial preferencia al 30-50%.

El fosgeno puede emplearse líquido, gaseoso o disuelto en un disolvente inerte.

Los monofenoles adecuados para su empleo en la reacción son fenoles de fórmula (I)



(I),

en la que

R es hidrógeno, *terc*-butilo, halógeno o un resto alquilo C_8 y/o C_9 ramificado o no ramificado.

Así por tanto, por ejemplo, fenol mismo, fenoles alquílicos como cresoles, p-*terc*-butilfenol, p-cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, fenoles halogenados como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol. Se prefiere fenol.

Los disolventes orgánicos inertes usados en el procedimiento son, por ejemplo, diclorometano, tolueno, los distintos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, clorobenceno y clorotolueno, preferentemente se emplea diclorometano.

La reacción se lleva a cabo de forma continua y preferentemente en un flujo de pistón con poca remezcla. Por tanto, esto puede darse, por ejemplo, en reactores tubulares. La mezcla de las dos fases (fase orgánica y acuosa) puede realizarse mediante diafragmas tubulares incorporados, mezcladores estáticos y/o bombas, por ejemplo.

En la primera etapa del procedimiento continuo según la invención, la reacción de los componentes de la reacción se inicia mediante la puesta en contacto del producto de partida fosgeno, el disolvente inerte, el cual sirve preferentemente en primer lugar como disolvente para el fosgeno, y el fenol, el cual preferentemente ya se ha disuelto con anterioridad en la lejía alcalina. El tiempo de permanencia en el proceso continuo según la invención se halla en la primera etapa en el intervalo de 2 segundos a 300 segundos, preferentemente en el intervalo de 4 segundos a 200 segundos. El valor de pH de la primera etapa se ajusta a través de la relación de la lejía alcalina/fenol/fosgeno, de modo que dicho valor de pH se halla en el intervalo de 11,0 a 12,0, preferentemente de 11,2 a 11,8, con especial preferencia de 11,4 a 11,6. La temperatura de reacción de la primera etapa se mantiene mediante refrigeración <40°C, preferentemente <35°C.

En la segunda etapa del procedimiento continuo según la invención la reacción se completa para dar el éster arílico de ácido carbónico. A este respecto, los tiempos de permanencia en el procedimiento según la invención se hallan entre 1 minuto y 2 horas, preferentemente entre 2 minutos y 1 hora, con muy especial preferencia entre 3 minutos y 30 minutos. En la segunda etapa del procedimiento según la invención se regula a través del control permanente del valor de pH (en el procedimiento continuo se mide preferentemente en línea según los procedimientos conocidos) y el ajuste correspondiente del valor de pH mediante adición de la lejía alcalina. La cantidad de lejía alcalina añadida se ajusta de modo que el valor de pH de la segunda etapa del procedimiento se halle en el intervalo de 7,5 a 10,5, preferentemente de 8 a 9,5, con muy especial preferencia de 8,2 a 9,3. La temperatura de reacción de la segunda etapa se mantiene mediante refrigeración <50°C, preferentemente <40°C, con muy especial preferencia <35°C.

Los parámetros o explicaciones expuestos de forma general en esta solicitud o en los intervalos de preferencia pueden, sin embargo, combinarse también a discrección entre sí, es decir, entre los correspondientes intervalos e intervalos de preferencia.

La fase acuosa del procedimiento según la invención presenta entonces menos de 250 ppm, preferentemente menos de 150 ppm, con especial preferencia menos de 100 ppm de fenol, con muy especial preferencia menos de 50 ppm de fenol.

En el procedimiento según la invención se emplea fosgeno en una relación respecto al fenol del 1,01 al 1,15% molar, preferentemente del 1,05 al 1,12% molar. El disolvente se mezcla de modo que el éster difenílico de ácido carbónico se halle en una disolución del 5 al 60% en peso, preferentemente en una disolución del 20 al 45% en peso después de la reacción.

La reacción puede acelerarse mediante catalizadores, como aminas terciarias, N-alquilpiperidina o sales de onio. Preferentemente se usan tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina. Las concentraciones de los catalizadores son de 0,0001 mol a 0,1 mol respecto al fenol empleado.

En la presente solicitud, por sales de onio se entienden compuestos como NR4X, en los que R puede ser un resto alquilo y/o arilo y/o H, y X es un anión.

Después de la reacción, la fase orgánica, que contiene el éster diarílico de ácido carbónico, se lava habitualmente con un líquido acuoso y después de cada lavado se separa tanto como sea posible de la fase acuosa. El lavado se lleva a cabo preferentemente con agua exenta de sales. La disolución del éster diarílico de ácido carbónico es normalmente turbia después del lavado y de la separación del líquido de lavado. Como líquido de lavado se emplean líquidos acuosos para la separación del catalizador, por ejemplo, un ácido mineral diluido como HCl o H_3PO_4, y agua desionizada para la purificación posterior. La concentración de HCl y H_3PO_4 en el líquido de lavado puede ascender, por ejemplo, al 0,5 al 1,0% en peso. La fase orgánica se lava, por ejemplo y preferentemente, dos veces.

Como dispositivos de separación de fases para la separación del líquido de lavado de la fase orgánica pueden usarse los vasos separadores, separadores de fases, centrífugas o coalescedores básicamente conocidos o también combinaciones de estos dispositivos.

De este modo, sin tener en cuenta el disolvente aún por separar, se obtienen sorprendentemente altos grados de pureza del éster diarílico de ácido carbónico de >99,85%.

Para la obtención del diéster de ácido carbónico de alta pureza se destila el disolvente. La destilación puede tener lugar en varias etapas de evaporación. Esto tiene lugar, por ejemplo, mediante una o varias columnas de destilación sucesivas en las que el disolvente se separa del éster diarílico de ácido carbónico.

Esta etapa o etapas de purificación pueden realizarse por ejemplo, de forma continua, de modo que la temperatura de caldera en la destilación sea >150°C a 310°C, preferentemente >160°C a 230°C. A este respecto, las presiones necesarias para la realización de esta destilación se hallan entre 100 y 100000 Pa, preferentemente entre 500 y 10000 Pa.

Los diésteres de ácido carbónico así purificados se caracterizan por una pureza especialmente alta (CG >99,95%) y un comportamiento de transesterificación extraordinariamente bueno, de modo que puede prepararse un policarbonato de una calidad excelente.

El uso de ésteres diarílicos de ácido carbónico para la preparación de oligo-/policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en estado fundido es conocido de la bibliografía, y está descrito, por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) o en el documento US-P 5340905.

Los ejemplos siguientes deberán ilustrar la presente invención, pero sin limitarla.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un reactor tubular vertical refrigerado se pone en contacto de forma continua una mezcla de 103 kg/h de agua desionizada con 42,2 kg/h de NaOH al 50% y 48,3 kg/h de fenol con una disolución de 86,2 kg/h de cloruro de metileno y 27,5 kg/h de fosgeno (en exceso del 8% molar respecto al fenol). Esta mezcla de reacción se enfría a una temperatura de 33°C y después de un tiempo medio de permanencia de 15 segundos se mide un valor de pH de 11,5. A esta mezcla de reacción se dosifican ahora en la segunda etapa del procedimiento 5,4 kg/h de NaOH al 50%, de modo que el valor de pH de la segunda etapa de reacción después de un tiempo de permanencia adicional de 5 minutos asciende a 8,5. En la reacción realizada de forma continua, las fluctuaciones de dosificación que se presentan se amortiguan por las correspondientes adaptaciones de las dosis de NaOH. En la segunda etapa del procedimiento la mezcla de reacción se mezcla continuamente mediante el paso por un tubo provisto de estrechamientos. La temperatura de reacción se ajusta a 30°C por refrigeración después de una nueva adición de NaOH. En la fase acuosa ligeramente alcalina se encuentran 20 ppm de fenol. Consiguientemente alto, el rendimiento de DPC respecto al fenol es de 99,998%. Después de la separación de la fase orgánica de la acuosa se lava con HCl al 0,6% y agua y después de la última separación de fases después de la destilación del cloruro de metileno se obtiene un carbonato de difenilo al 99,9% (procedimiento de CG).

Ejemplo comparativo 1

Como el ejemplo 1, pero la temperatura de reacción de la segunda etapa del procedimiento no se reduce, de modo que la temperatura asciende a 60°C. En la fase acuosa ligeramente alcalina se encuentran entonces 2400 ppm de fenol. Por consiguiente, el rendimiento de DPC respecto al fenol es sólo del 99,76%.

Ejemplo comparativo 2

Como el ejemplo 1, pero en lugar de 5,4 kg/h, se dosifican 7,8 kg/h de NaOH al 50%, de modo que el valor de pH de la segunda etapa de la reacción después de un tiempo de permanencia adicional de 5 minutos asciende a 11,7. En la fase acuosa ligeramente alcalina se encuentran entonces 900 ppm de fenol. Por consiguiente, el rendimiento de DPC respecto al fenol es sólo del 99,91%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de ésteres diarílicos de ácido carbónico en dos etapas de procedimiento por reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali en la interfase, **caracterizado** porque en la primera etapa del procedimiento el valor de pH se mantiene en el intervalo de 11-12, la temperatura <40°C y en la segunda etapa del procedimiento el valor de pH se mantiene en el intervalo de 7,5-10,5, la temperatura <50°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la primera etapa del procedimiento se mantiene un intervalo de pH de 11,2 a 11,8 y en la segunda etapa un intervalo de 8 a 9,5.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la primera etapa se mantiene un intervalo de pH de 11,4 a 11,6 y en la segunda etapa un intervalo de 8,2 a 9,3.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la primera etapa la temperatura se mantiene <35°C y en la segunda etapa <40°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la segunda etapa la temperatura se mantiene <35°C.