



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 882 510**

⑮ Int. Cl.:

C07C 68/00 (2010.01)
C07C 69/96 (2006.01)
C25B 3/00 (2011.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2017 PCT/EP2017/078907**

⑰ Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2018 WO18091370**

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2017 E 17801651 (5)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3541778**

④ Título: **Procedimiento electroquímico para la preparación de carbonatos de arilalquilo y carbonatos de diariilo**

⑩ Prioridad:

15.11.2016 EP 16198768

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2021

⑬ Titular/es:

COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

⑭ Inventor/es:

TRIEU, VINH;
WEBER, RAINER;
WALDVOGEL, SIEGFRIED, R.;
HEIJL, JAN y
GIESHOFF, TILE

⑭ Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 882 510 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento electroquímico para la preparación de carbonatos de arilalquilo y carbonatos de diarilo

5 La invención se refiere a un procedimiento electroquímico para la preparación de carbonatos de arilalquilo y carbonatos de diarilo.

La invención parte de procedimientos electroquímicos conocidos *per se* para la preparación de carbonatos de diarilo.

10 Los carbonato de arilalquilo y los carbonatos de diarilo son precursores importantes en la preparación de los policarbonatos.

15 La preparación de policarbonatos aromáticos por el procedimiento de transesterificación en fusión es bien conocida y se describe, por ejemplo, en " Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964 , en D.C. Prevorsek, B.T. Debona and Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, " Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980), en D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Segunda Edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente en Dres. U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonates" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Vol. 3/1, Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters, Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1992, páginas 117-299 .

20 La preparación de los carbonatos de diarilo usados en el procedimiento de transesterificación en fusión de los policarbonatos aromáticos, por ejemplo, mediante el procedimiento de interfaz de fase, se describe en principio en la literatura, véase, por ejemplo, en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), S. 50/51 . El carbonato de diarilo se prepara haciendo reaccionar el fenol con un dihaluro de carbonilo (por ejemplo, fosgeno), que se prepara a partir del monóxido de carbono.

25 La preparación de carbonatos de diarilo también se puede lograr mediante carbonilación oxidativa. Para ello, se hace reaccionar el fenol directamente con monóxido de carbono como reactivo de carbonilación (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139, 109-119). La carbonilación oxidativa del fenol también se conoce como variante electroquímica, descrita en J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616 , ACS Catal., 2013, 3, 389-392 y Res. Chem. Revista Intermed., 2015, 41, 9497-9508 . En la carbonilación oxidativa química y también electroquímica para la preparación de carbonatos de diarilo, la necesidad de usar costosos catalizadores a base de paladio es un gran inconveniente. La carbonilación oxidativa para la preparación de carbonatos de diarilo aún no se ha aplicado industrialmente.

30 En general, el uso del monóxido de carbono en los procedimientos aquí descritos es una desventaja, ya que se produce predominantemente a partir de combustibles fósiles y, por lo tanto, no es una materia prima sostenible. Además, su uso también requiere medidas de seguridad especiales.

35 Sería más ventajoso usar el dióxido de carbono como materia prima alternativa para la producción de polímeros. De este modo, se podrían sustituir las materias primas fósiles y devolver el gas de efecto invernadero, el dióxido de carbono, al ciclo de la materia, lo que comúnmente también se denomina cerrar el ciclo del carbono. En general, podría reducirse la huella del dióxido de carbono, lo que contribuiría a los objetivos de protección del clima mundial. El dióxido de carbono está disponible como producto de desecho en muchos procedimientos químicos y, por tanto, puede considerarse una materia prima sostenible. Otra ventaja es que el dióxido de carbono, como gas no combustible, es más fácil de manejar que el monóxido de carbono.

40 50 El documento EP 2 650 278 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de carbonatos de dialquilo.

55 60 El dióxido de carbono ya se usa industrialmente como materia prima para la preparación de carbonato de arilalquilo y carbonatos de diarilo, descritos en Green Chemistry, 2003, 5, 497-507 . Un inconveniente importante en este caso es que se requieren numerosos pasos de síntesis para la síntesis descrita: Partiendo del óxido de etileno, que se produce a partir del etileno, se obtiene primero el carbonato de etileno después de reaccionar con el dióxido de carbono. A continuación, el carbonato de etileno se transesterifica con metanol para dar carbonato de dimetilo. A esto le sigue una nueva transesterificación con fenol para dar carbonato de arilalquilo, que se desproporciona en una reacción final con fenol para dar carbonato de diarilo.

65 Por lo tanto, es un objetivo de la invención desarrollar una síntesis usando dióxido de carbono como materia prima en la que se requieran menos pasos de síntesis. La dificultad para que el dióxido de carbono sea útil como materia prima es que es inerte y poco energético. Por lo tanto, se requiere un aporte de energía para convertir el dióxido de carbono en una sustancia química de mayor valor que pueda reciclarse de nuevo en el ciclo de la materia. Para que también se pueda reducir la huella del dióxido de carbono, la energía adicional suministrada debe causar a su vez el menor número posible de emisiones de dióxido de carbono. La energía eléctrica, por ejemplo, disponible en forma de potencia

de generación de energía renovable con bajas emisiones de dióxido de carbono, es adecuada para este fin. Por lo tanto, es un objetivo particular de la invención desarrollar un procedimiento electroquímico en el que se pueda usar directamente la electricidad como fuente de energía y en el que se pueda usar el dióxido de carbono como precursor.

5 Se considera en el presente documento como técnica anterior un procedimiento electroquímico para la preparación de carbonatos de diarilo usando monóxido de carbono como fuente de carbonilación. Según J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 10607-10616, la reacción electrocatalítica se lleva a cabo sobre un catalizador de paladio formado por nanopartículas de < 2 nm. Para aumentar la actividad catalítica del catalizador de paladio, el mismo grupo de 10 investigación ha usado únicamente complejos de paladio homogéneos en trabajos posteriores, descritos en ACS Catal., 2013, 3, 389-392, Res. Chem. Intermed. 2015, 41, 9497-9508 y Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 6002-6010.

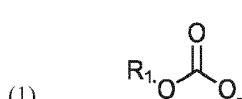
Tal como se ha descrito anteriormente, el uso de costosos catalizadores a base de paladio es una desventaja en este caso, especialmente si el paladio está presente como catalizador homogéneo y debe ser separado del producto. 15 Además, según se ha descrito anteriormente, el uso de dióxido de carbono como precursor es preferible al uso de monóxido de carbono.

El objetivo de la presente invención es desarrollar un procedimiento en el que, entre otras cosas, se usa dióxido de carbono como precursor para la preparación de carbonato de arilalquilo y carbonatos de diarilo. En este caso, en particular, no deberían ser necesarios tantos pasos de síntesis como en la técnica anterior.

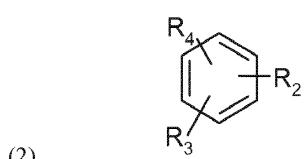
20 Es un objetivo específico de la invención proporcionar un procedimiento electroquímico alternativo para la preparación de carbonatos de arilo y carbonatos de diarilo usando, entre otras cosas, dióxido de carbono como precursor.

25 Según la invención, este objetivo se consigue haciendo reaccionar anódicamente de manera directa un compuesto aromático con un carbonato, opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico. El carbonato usado se puede producir en una fase previa directamente a partir del dióxido de carbono.

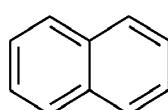
30 Un objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación electroquímica de carbonato de arilalquilo y carbonatos de diarilo, caracterizado porque los compuestos de fórmula (1)



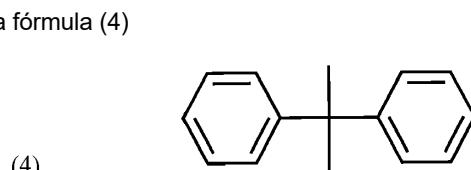
35 se hacen reaccionar anódicamente con un compuesto aromático de la fórmula (2)



en donde el radical R₁ significa un radical alquilo, preferentemente representa un radical de la serie: alquilo C₁ a C₆, en particular preferentemente metilo, etilo o terc-butilo, o cicloalquilo, preferentemente ciclohexilo, o un radical arilo, 40 terc-butilfenilo, cumilfenilo o 4-isopropilfenilo, preferentemente naftilo o fenilo, en particular preferentemente un radical fenilo, y los radicales R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, representan hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente significan un radical de la serie: alquilo C₁ a C₆, iso-propilo o terc-butilo o cicloalquilo, particularmente preferido el ciclohexilo, o con un compuesto aromático de la fórmula (3)



45 o con un compuesto aromático de la fórmula (4)

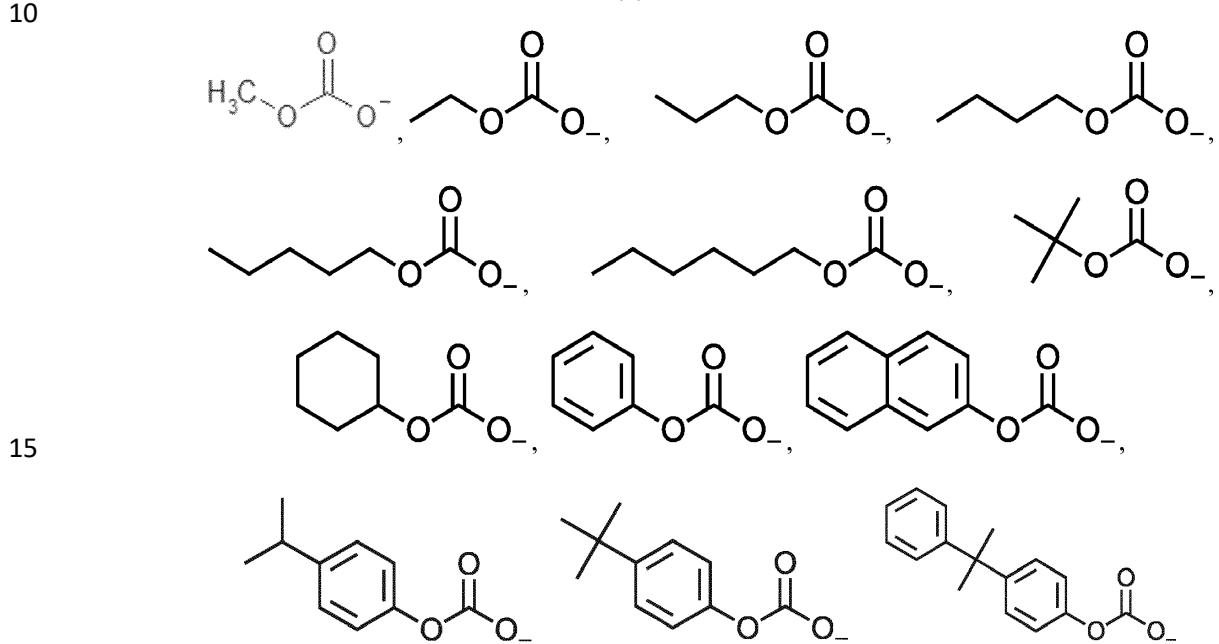


50 en presencia de uno o más disolventes, en particular disolventes apróticos.

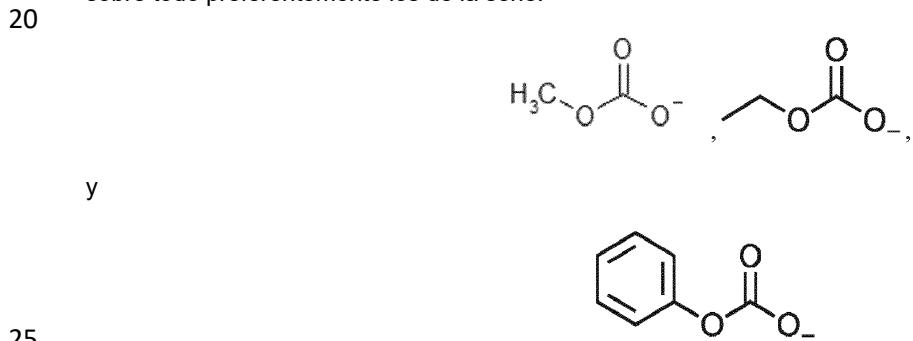
Los contraiones adecuados para los aniones de la fórmula (1) son normalmente compuestos catiónicos de amonio cuaternario, en particular tetraalquilamonio, preferentemente tetrabutilamonio.

- 5 Un procedimiento preferido se caracteriza por lo tanto en que los compuestos de fórmula (1) se usan como sales con compuestos de amonio cuaternario catiónicos, en particular tetraalquilamonio, preferentemente tetrabutilamonio como contraiones.

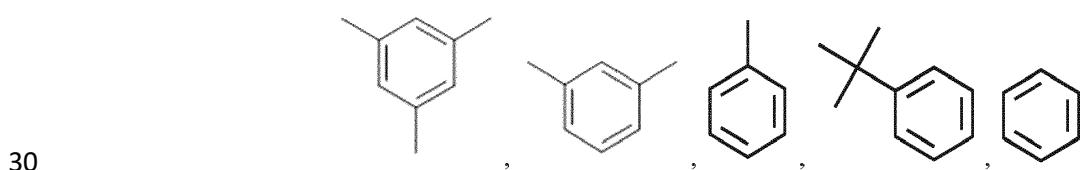
Los compuestos de partida preferidos de fórmula (1) son los seleccionados de la serie



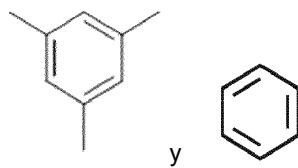
sobre todo preferentemente los de la serie:



Los compuestos de partida de fórmula (2) particularmente preferidos son los seleccionados de la serie

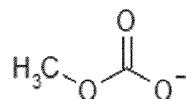


particularmente preferido de las fórmulas:



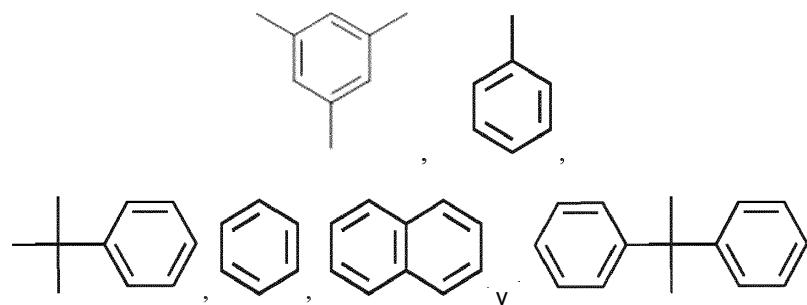
Se prefieren especialmente las reacciones anódicas de

5



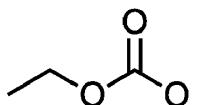
con un compuesto de la serie:

10

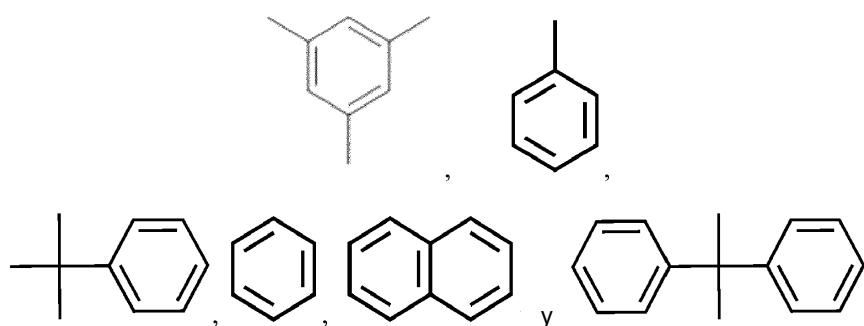


15

También son particularmente preferentes las reacciones anódicas de

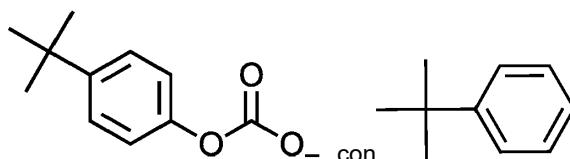


20 con un compuesto de la serie:

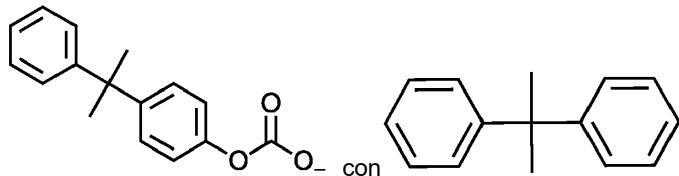


25

Se prefiere también la conversión de



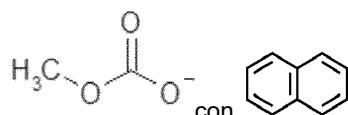
30 y la conversión de



- 5 También se divulga el uso de los carbonatos de arilalquilo o carbonatos de diarilo que pueden obtenerse a partir del nuevo procedimiento para la preparación de policarbonatos.

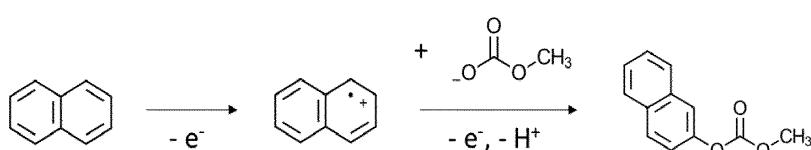
La ecuación de reacción del nuevo procedimiento de fabricación electroquímica se muestra de manera esquemática con la conversión de:

10



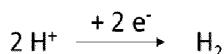
15

Reacción anódica:



como reacción catódica sirve, por ejemplo, la formación hidrógeno a partir de una solución ácida:

20



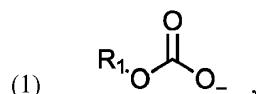
La novedosa reacción electroquímica anódica se realiza preferentemente a una densidad de corriente en el intervalo de 0,5 - 100 mA/cm² y a una temperatura en el intervalo de 10 - 80 °C.

- 25 Para llevar a cabo el nuevo procedimiento, se pueden usar preferentemente electrodos de diamante dopados con boro, disponibles en el mercado, que se conectan como ánodo. La ventaja del electrodo de diamante dopado con boro es que químicamente es muy estable en condiciones anódicas y, en particular, muy resistente a los intermediarios radicales durante la conversión electroquímica.
- 30 Los electrodos de diamante, que en principio son especialmente adecuados para el nuevo procedimiento, se caracterizan porque una capa de diamante eléctricamente conductora, que puede estar dopada con boro, se deposita sobre un material de sustrato eléctricamente conductor adecuado. El procedimiento más usado para producir este tipo de electrodos es la técnica de deposición química de vapor de filamento caliente (HFCVD) para producir electrodos de diamante dopado con boro activos y estables. Se usa una fuente de carbono (por ejemplo, el metano) y el hidrógeno a una presión reducida (del orden de 10 mbar) y a una temperatura local elevada (> 2000 °C) generada por los hilos calefactores. Los radicales de hidrógeno formados bajo estas condiciones de procedimiento permiten la formación de radicales de metilo, que finalmente se depositan como diamante en un sustrato [M. Rüffer, "Diamond electrodes - properties, fabrication, applications", presentación en Achema 2015, Frankfurt am Main, 2015]. Para el uso electroquímico, se necesitan electrodos conductores, por lo cual se dopa la capa de diamante con boro durante el procedimiento de fabricación. Para el dopaje con boro se recurre a bajas concentraciones de diborano, trimetilborano, trióxido de boro o boratos [L. Pan y D. Kanja, Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers: Boston, 1995]. También es habitual hacer pasar una corriente adicional de gas hidrógeno a través de una solución de metanol/trióxido de boro (con una relación C/B definida) [E. Brillas y C. A. Martínez-Huitle, Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications, John Wiley & Sons, 2001].
- 45 En una realización preferente de la invención, se lleva a cabo la reacción anódica en un electrodo de diamante dopado con boro como ánodo, en donde la capa de diamante dopado con boro se deposita sobre diferentes materiales base. Por ejemplo, el titanio, el silicio o el niobio se pueden usar de forma independiente y preferentemente como material de soporte para la capa de diamante. Un material de sustrato particularmente preferido es el silicio. En principio, también se pueden usar otros materiales de base sobre los que se adhiere la capa de diamante y forma una capa densa.
- 50

El soporte eléctricamente conductor para producir la capa de diamante dopado con boro puede ser generalmente una

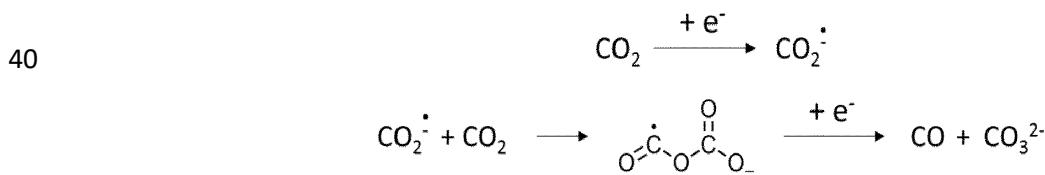
- 5 malla, un tejido no tejido, una espuma, un tejido, un trenzado o un metal expandido. Preferentemente, se usa un soporte en forma de metal expandido. El soporte puede ser de una o varias capas. Un soporte multicapa puede estar formado por dos o más redes superpuestas, telas no tejidas, espumas, tejidos, trenzas o metales expandidos. Las redes, los materiales no tejidos, las espumas, los tejidos, las trenzas o los metales expandidos pueden ser distintos.
- 10 5 Por ejemplo, pueden tener diferentes espesores, diferente porosidad o diferentes tamaños de malla. Dos o más redes, materiales no tejidos, espumas, tejidos, trenzas o metales expandidos pueden unirse, por ejemplo, mediante sinterización o soldadura.
- 10 En un procedimiento preferido, se usa un electrodo de diamante dopado con boro que se monta sobre un soporte a base de al menos un material seleccionado del grupo que consiste en: tántalo, silicio y niobio, preferentemente silicio.

Otra realización preferente del nuevo procedimiento se caracteriza porque los compuestos de fórmula



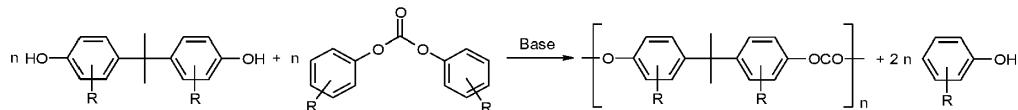
- 15 en la que el radical R_1 denota un radical alquilo, preferentemente un radical de la serie: alquilo C_1 a C_6 , o cicloalquilo, preferentemente ciclohexilo, o un radical arilo, tert-butilfenilo, cumilfenilo o 4-isopropilfenilo, preferentemente naftilo o fenilo, se producen electroquímicamente, partiendo del correspondiente alcohol R_1OH , mediante una reacción con dióxido de carbono en un cátodo que precede a la reacción anódica.
- 20 20 Preferentemente, el alcohol R_1OH usado en la reacción catódica ascendente es un alcohol seleccionado del grupo que consiste en: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, ciclohexanol, tert-butilfenol, cumilfenol, naftol o fenol.
- 25 25 La reacción para la formación catódica de un carbonato de monoalquilo puede llevarse a cabo, en principio, de forma análoga a la descrita a modo de ejemplo en Tetrahedron Letters, 1997, 20. 3565-3568, omitiendo la adición de un reactivo alquilante allí descrita:
- 30 30 Para ello, por ejemplo, se satura de CO_2 una solución de Et_4NClO_4 (0,1 mol/1) en acetonitrilo. Bajo un suministro continuo de CO_2 , el CO_2 reacciona catódicamente en un electrodo de cobre o de platino a un potencial de electrodo de -2,1 V (frente el electrodo de calomel como referencia) con una carga de 2 F por mol del alcohol usado posteriormente a temperatura ambiente en una celda dividida. A continuación, se purga la mezcla de reacción con nitrógeno y se añade el alcohol adecuado, agitándose durante 90 minutos a temperatura ambiente.
- 35 35 La reacción catódica para formar un carbonato de monoalquilo se describe en principio en Novel Trends in Electroorganic Synthesis, [Papers presented at the International Symposium on Electroorganic Synthesis], 3rd, Kurashiki, Japan, Sept. 24-27, 1997 (1998), 193-196.

Se trata de una secuencia compleja de múltiples reacciones, mostrada aquí con el metanol como ejemplo:



- 50 50 La reacción catódica ascendente según la realización preferente tiene lugar en particular en acetonitrilo como disolvente, pero también puede llevarse a cabo en otros disolventes apróticos, tales como DMF, DMSO, 1,2-dimetoxietano o N-metil-2-pirrolidona. En particular, la reacción catódica ascendente puede llevarse a cabo a una densidad de corriente en el intervalo de 2 - 100 mA/cm² y a una temperatura en el intervalo de 10 - 80 °C.
- 55 55 También se divulga el uso de los carbonato de arilalquilo y carbonatos de diarilo obtenidos a partir del procedimiento de la invención para la preparación de policarbonatos por el procedimiento de transesterificación en fusión.

La reacción de transesterificación puede describirse, a modo de ejemplo, según la siguiente ecuación:



- 5 A continuación se mencionan otras materias primas preferentes y variantes de procedimiento del procedimiento de transesterificación en fusión conocidas *per se* para la producción de policarbonatos, que pueden encontrar uso para la reacción de los carbonatos de arilalquilo y carbonatos de diarilo que pueden obtenerse a partir del procedimiento según la invención.
- 10 En el caso de los carbonato de arilalquilo, se lleva a cabo además, antes del procedimiento de transesterificación en fusión, una conversión básicamente conocida a un carbonato de diarilo. Esto se describe a modo de ejemplo en los documentos EP2650278 y EP1837328.
- 15 El documento EP 2650278 describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo para la producción de policarbonato, en el que se prepara un carbonato de arilo como intermedio. Una variante del procedimiento según la invención proporciona acceso directo a los carbonatos de arilalquilo, que se pueden usar para la preparación de carbonatos de diarilo según el procedimiento descrito en el documento EP 2650278. En este caso, tiene lugar una reacción de desproporción en la que se forman carbonatos de dialquilo y carbonatos de diarilo. Los carbonatos dialquílicos resultantes pueden volver a reaccionar con el alcohol arílico apropiado para formar carbonatos arílicos, liberando alcoholes alquílicos. Tales procedimientos son conocidos por el experto y se describen en detalle, por ejemplo, en el documento EP1837328.
- 20 Los policarbonatos obtenidos en el procedimiento de transesterificación en fusión para la preparación de policarbonatos pueden modificarse de forma deliberada y controlada mediante el uso de pequeñas cantidades de terminadores de cadena y agentes de ramificación. En la literatura se conocen terminadores de cadena y agentes de ramificación adecuados. Algunos se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 38 33 953. Los terminadores de cadena preferidos son el fenol o los alquilfenoles, en particular el fenol, el p-tert.butilfenol, el iso-octilfenol, el cumilfenol, sus ésteres del ácido clorocarbónico o los cloruros ácidos de los ácidos monocarboxílicos o las mezclas de estos terminadores de cadena. Los terminadores de cadena preferidos son el fenol, el cumil fenol, el isoctil fenol y el para-tert-butil fenol.
- 25 30 Los ejemplos de compuestos adecuados como agentes de ramificación incluyen compuestos aromáticos o alifáticos que tienen más de tres, preferiblemente tres o cuatro grupos hidroxilos. Ejemplos especialmente adecuados con tres o más grupos hidroxilos fenólicos son la cloroglucina, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, el 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.
- 35 40 Ejemplos de otros compuestos trifuncionales adecuados como agentes de ramificación incluyen el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, el ácido trimésico, el cloruro cianúrico y el 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenilo)-2-oxo-2,3-dihidroindol. Los agentes de ramificación particularmente preferidos son el 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenilo)-2-oxo-2,3-dihidroindol y el 1,1,1-tri-(4-hidroxifenilo)-etano.
- 45 50 Los agentes de ramificación, que también se pueden usar, en una concentración del 0,05 al 2 % en moles con respecto a los bisfenoles usados, se pueden usar junto con los bisfenoles. Se debe tener cuidado de que los componentes de la reacción para la transesterificación, los bisfenoles y los carbonatos de diarilo, estén libres de iones alcalinos y alcalinotérreos, aunque se pueden tolerar cantidades inferiores a 0,1 ppm de iones alcalinos y alcalinotérreos. Dichos bisfenoles o carbonatos de diarilo puros pueden obtenerse recristalizando, lavando o destilando los bisfenoles o carbonatos de diarilo. En el procedimiento de transesterificación posterior, el contenido de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos tanto en el bisfenol como en el carbonato de diarilo debe ser < 0,1 ppm.
- 55 60 La reacción de transesterificación del bisfenol y del carbonato de diarilo en la masa fundida se realiza preferentemente en dos etapas. En la primera etapa, la fusión del bisfenol y del carbonato de diarilo tiene lugar a temperaturas de 80 - 250 °C, preferiblemente 100 - 230 °C, particularmente preferible 120 - 190 °C bajo presión normal en 0 - 5 horas, preferiblemente 0,25 - 3 horas. Tras la adición del catalizador, el oligocarbonato se prepara a partir del bisfenol y del carbonato de diarilo aplicando el vacío (hasta 2 mm Hg) y aumentando la temperatura (hasta 260 °C) mediante la destilación del monofenol. El oligocarbonato así producido tiene un peso molecular medio Mw (determinado midiendo la viscosidad relativa de la solución en diclorometano o en mezclas de cantidades iguales en peso de fenol / o-diclorobenceno, calibradas por dispersión de luz) en el intervalo de 2.000 a 18.000, preferentemente de 4.000 a 15.000. En este procedimiento, la mayor cantidad de monofenol (80 %) se recupera del procedimiento.

- 5 En la segunda etapa, para producir el policarbonato se realiza la policondensación aumentando aún más la temperatura a 250 - 320 °C, preferentemente 270 - 295 °C y una presión de < 2 mm Hg. En este procedimiento se recuperan los monofenoles residuales. Pueden producirse pequeñas pérdidas de monofenoles < 5 %, preferiblemente < 2 %, particularmente preferible < 1 %, causadas por los grupos finales en el policarbonato y el monofenol residual en el policarbonato. Estas pérdidas deben compensarse con cantidades adecuadas de monofenol para la preparación del carbonato de diariolo.
- 10 Catalizadores adecuados en el sentido del procedimiento de transesterificación en fusión son todos los compuestos básicos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio, calcio, bario, magnesio, -hidróxidos, -carbonatos, -haluros, -fenolatos, difenolatos, fluoruros, acetatos, fosfatos, fosfatos de hidrógeno, boranatos, bases de nitrógeno y de fósforo como el hidróxido de tetrametilamonio, el acetato de tetrametilamonio, el fluoruro de tetrametilamonio, el tetrametilamonio y el fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetra-fenilfosfonio, tetrafenilboranato, hidróxido de dimetil difenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, DBU, DBN, o sistemas de guanidina como, por ejemplo, el 1,5,7-triazabi-ciclo-[4,4,0]-dec-5-eno, el 7-fenil-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, el 7-metil-1,5,7-triazabi-ciclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Hexylidendi-1,5,7-triazabi-cyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Decylidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-decilideno-di-1,5,7-tri-aza-biciclo-[4,4,0]-dec-5-eno o fosfazenos como la base fosfazénica P1-t-Oct = tert.-octil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, fosfazeno base P1-t-butil = terc-butil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, BEMP = 2-terc-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diaza-2-fosforano.
- 15 20 En particular, estos catalizadores se usan en cantidades de 10<-2> a 10<-8> moles, con respecto a 1 mol de bisfenol. Los catalizadores también se pueden usar en combinación (dos o más) entre sí.
- 25 30 Cuando se usan catalizadores de metales alcalinos/alcalinotérreos, puede ser ventajoso añadir los catalizadores de metales alcalinos/alcalinotérreos en una etapa posterior (por ejemplo, después de la síntesis de oligocarbonatos durante la segunda etapa de policondensación). El catalizador de metales alcalinos/alcalinotérreos puede añadirse, por ejemplo, en forma de sólido o como solución en agua, fenol, oligocarbonato o policarbonato.
- 35 40 El uso conjunto de catalizadores de metales alcalinos o alcalinotérreos no contradice el requisito de pureza de los reactivos mencionado anteriormente.
- 45 50 En el procedimiento de transesterificación en fusión, la reacción del bisfenol y el carbonato de diariolo para formar el policarbonato puede llevarse a cabo de forma discontinua o, preferiblemente, continua, por ejemplo, en tanques agitados, evaporadores de película fina, evaporadores de película descendente, cascadas de tanques agitados, extrusoras, amasadoras, reactores de disco simples y reactores de disco de alta viscosidad.
- 55 Los policarbonatos aromáticos que pueden obtenerse a partir del procedimiento de transesterificación en fusión deben tener, en particular, pesos moleculares medios Mw de 18000 a 80000, preferentemente de 19000 a 50000, determinados midiendo la viscosidad relativa de la solución en diclorometano o en mezclas de cantidades iguales en peso de fenol / o-diclorobenceno, calibradas por dispersión de luz.
- 60 Es ventajoso purificar los monofenoles separados y aislados del procedimiento de transesterificación en fundido del bisfenol y del carbonato de diariolo al policarbonato antes de usarlos en la síntesis del carbonato de diariolo. Los monofenoles crudos aislados en el procedimiento de transesterificación pueden estar contaminados con carbonatos de diariolo, el bisfenol, el ácido salicílico, el isopropenilfenol, el éster fenílico del ácido fenoxibenzoico, la xantona, el carbonato hidroximonoarílico, entre otros, dependiendo de las condiciones de transesterificación y de las condiciones de destilación. La purificación puede llevarse a cabo según los procedimientos habituales de purificación, por ejemplo, destilación o recristalización. La pureza de los monofenoles es entonces > 99 %, preferiblemente > 99,8 %, particularmente preferible > 99,95 %.
- 65 La invención se explica con más detalle a continuación mediante los ejemplos, que no son, sin embargo, una limitación de la invención.
- 55 **Ejemplos**
- Procedimientos analíticos usados:
- Cromatografía de gases (GC/GCMS)
- 60 Los estudios de cromatografía de gases (GC) se llevaron a cabo usando el cromatógrafo de gases GC-2010 de Shimadzu, Japón. La interacción de la muestra con la fase estacionaria se mide en una columna capilar de cuarzo ZB-5MSi de Phenomenex, EE.UU. (longitud: 30 m; diámetro interior: 0,25 mm; grosor de la película de la fase estacionaria con enlace covalente: 0,25 µm; precolumna: 5 m, gas portador: hidrógeno; temperatura del inyector: 250 °C; temperatura del detector: 310 °C; programa: procedimiento "duro": 50 °C de temperatura inicial durante 1 min,

velocidad de calentamiento: 15 °C/min, 290 °C de temperatura final durante 8 min). Los espectros de masas por cromatografía de gases (GCMS) se registraron usando el cromatógrafo de gases GC-2010 combinado con el detector de masas GCMS-QP2010 de Shimadzu, Japón. Las mediciones se realizan en una columna capilar de cuarzo ZB-5MSi de Phenomenex, EE.UU. (longitud: 30 m; diámetro interior: 0,25 mm; grosor de la película de la fase estacionaria de enlace covalente: 0,25 µm; precolumna: 5 m, gas portador: helio; temperatura del inyector: 250 °C; temperatura del detector: 300 °C; programa: procedimiento "duro": 50 °C de temperatura inicial durante 1 min, velocidad de calentamiento: 15 °C/min, 290 °C de temperatura final durante 8 min; GCMS: temperatura de la fuente de iones: 200 °C).

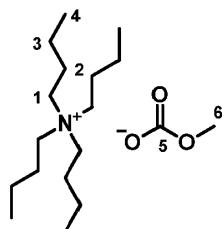
10 Espectroscopia de RMN

Los análisis espectroscópicos de RMN se llevaron a cabo en espectrómetros de resonancia multicomponente del tipo AV II 400 de Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe. Se indican en cada caso los disolventes usados. Todos los espectros de ¹H y de ¹³C se calibraron de acuerdo con el contenido residual de disolvente no deuterado según la tabla de datos de disolventes de RMN de Cambridge Isotopes Laboratories, Estados Unidos. La asignación de las señales de ¹H y de ¹³C se realizó usando los espectros H,H-COSY, H,C-HSQC y H,C-HMBC cuando fue necesario. Los desplazamientos químicos se indican como valores δ en ppm. Los espectros de RMN se analizaron con el programa MestReNova (versión: v10.0.1-14719). Se usaron las siguientes abreviaturas para las multiplicidades de las señales de RMN: s (singlete), bs (singlete amplio), d (doblete), t (triplete), q (cuarteto), m (multiplete), y todas las combinaciones imaginables de estas abreviaturas. Todas las constantes de acoplamiento J se dieron con el número de enlaces incluidos en Hertz (Hz).

20 **Ejemplo 1**

25 Preparación del mesilmetilmamonio

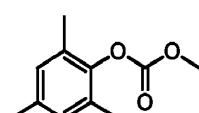
Paso 1: Preparación del metilmamonio de tetrabutilamonio



30 La síntesis se realizó siguiendo la prescripción de Feroci et al (J. Org. Chem. 2002, 67, 8287-8289). Se colocan 29,3 g de una solución metanólica de metanolato de tetrabutilamonio al 21 % (6,16 g, 22,50 mmol) bajo argón en un matraz de un solo cuello y provisto de un tubo de introducción de gas. Se introduce gas de dióxido de carbono a través de dos botellas de lavado de gas con agitación durante 4 horas. Una vez completada la introducción, se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido viscoso todavía contiene metanol, que se extrae en un aparato de destilación de tubo de bola a alto vacío a temperatura ambiente. El sólido blanco resultante se seca al alto vacío y se almacena bajo argón. Se obtienen 5,2 g (16,40 mmol) de sólido incoloro. El rendimiento basado en la cantidad de sustancia de metanolato de tetrabutilamonio usada fue del 73 %.

40 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3,50 (s, 3H, H-6), 3,39-3,28 (m, 8H, H-1), 1,66-1,58 (m, 8H, H-2), 1,42 (h, J = 7,3 Hz, 8H, H-3), 0,98 (t, J = 7,3 Hz, 12H, H-4).
¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158,27 (C-5), 58,72 (C-1), 52,12 (C-6), 23,98 (C-2), 19,67 (C-3), 13,61 (C-4).

45 Paso 2: Preparación del metilmamonio de mesitilo a 2 mA/cm²



50 En una celda de teflón de 5 ml sin dividir, se añade 1 mmol del mesiteno con 3,5 mmol de metilmamonio de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de platino. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 3,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). Al final de la electrólisis, se separa el contenido de la célula en un embudo de separación entre 50 ml de agua y 50 ml de acetato de etilo. La fase orgánica

se lava dos veces con 50 ml de agua, se seca con sulfato sódico y se elimina el disolvente a presión reducida en el rotavapor.

5 El producto crudo obtenido se purificó por medio de HPLC preparativa en una columna C18 (KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Alemania, Eurospher II, tamaño de poro: 100 Å, tamaño de partícula: 5 µm, longitud: 250 mm, diámetro: 30 mm). Procedimiento: flujo 20 ml/min, eluyente acetonitrilo (A) y agua 95 %/acetonitrilo 5 %/ácido fosfórico (1 ml por 1000 ml) (B), 0-40 min 15 % A + 85 % B, 40-120 min 100 % A.

10 Se obtuvieron 10 mg de producto (0,05 mmol) en forma de un líquido incoloro. El rendimiento con respecto a la cantidad de sustancia del mesitileno usado fue del 5 %.

La caracterización por RMN dio el siguiente resultado:

15 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6,87 (s, 2H, H-3), 3,91 (s, 3H, H-8), 2,27 (s, 3H, H-6), 2,16 (s, 6H, H-5).
 ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153,76 (C-7), 146,15 (C-1), 135,59 (C-4), 129,66 (C-2), 129,32 (C-3), 55,49 (C-8), 20,75 (C-6), 15,93 (C-5).

MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M-CO₃CH₃]⁺.

20 **Paso 2: Preparación del metilcarbonato de mesitilo a 3 mA/cm²**

25 En una celda de vidrio de 25 ml sin dividir, se añaden 2 mmol del mesitileno con 2 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 20 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material portador de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre los electrodos es de 0,4 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 3,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 4,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). Al final de la electrólisis, el contenido de la célula se separa en un embudo de separación entre 50 ml de agua y 50 ml de acetato de etilo. Se lava la fase orgánica una vez con 50 ml de agua, se seca con sulfato de magnesio y se elimina el disolvente a presión reducida en el rotavapor.

30 Se purificó el producto crudo obtenido usando un destilador de tubo esférico (BÜCHI Labortechnik GmbH, Essen, Alemania).

35 Se obtuvieron 71 mg de producto (0,37 mmol) como líquido incoloro. El rendimiento con respecto a la cantidad de sustancia del mesitileno usado fue del 18 %.

La caracterización por RMN dio el siguiente resultado:

40 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6,87 (s, 2H, H-3), 3,91 (s, 3H, H-8), 2,27 (s, 3H, H-6), 2,16 (s, 6H, H-5).
 ^{13}C RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153,76 (C-7), 146,15 (C-1), 135,59 (C-4), 129,66 (C-2), 129,32 (C-3), 55,49 (C-8), 20,75 (C-6), 15,93 (C-5).

MS (EI, GCMS): m/z 194 [M]⁺, 150 [M - 3 CH₃]⁺, 135 [M - CO₂CH₃]⁺, 119 [M-CO₃CH₃]⁺.

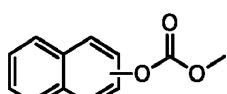
45 **Ejemplo 2**

Preparación de carbonato de naftilo y metilo

50 Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el paso 1 del Ejemplo 1.

55 Paso 2: Preparación del metilcarbonato de naftilo



60 En una celda de teflón de 5 ml no dividida, se añade 1,0 mmol de naftaleno con 3,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de platino. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de

carga de 2 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

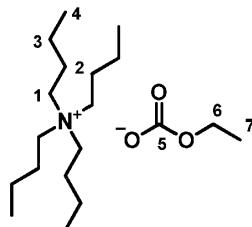
MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]⁺, 135 [M - CO₂CH₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₂CH₃]⁺.

5

Ejemplo 3

Preparación de carbonato de mesitilo y etilo

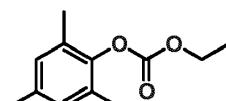
10 Paso 1: Preparación del carbonato de etilo de tetrabutilamonio



15 La síntesis se realizó basándose en las instrucciones de Feroci et al (J. Org. Chem. 2002, 67, 8287-8289). Se colocan 20 ml de una solución etanólica de etanolato de tetrabutilamonio al 37,6 % (7,52 g, 26,15 mmol) bajo argón en un matraz de un solo cuello y provisto de un tubo de introducción de gas. Se introduce gas de dióxido de carbono a través de dos botellas de lavado de gas con agitación durante 4 horas. Una vez completada la introducción, se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido viscoso todavía contiene metanol, que se extrae en un aparato de destilación de tubo de bola a alto vacío y a temperatura ambiente. El sólido blanco resultante se seca a alto vacío y se almacena bajo argón. Se obtienen 3,7 g (11,12 mmol) de sólido incoloro. El rendimiento basado en la cantidad de sustancia de etanolato de tetrabutilamonio usada fue del 43 %.

20 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3,90 (q, J = 7,1 Hz, 3H, H-6), 3,39-3,31 (m, 8H, H-1), 1,70-1,57 (m, 8H, H-2), 1,41 (h, J = 7,4 Hz, 8H, H-3), 1,15 (t, J = 7,1 Hz, 3H, H-7), 0,97 (t, J = 7,3 Hz, 12H, H-4).
¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 157,91 (C-5), 59,73 (C-7), 58,77 (C-1), 24,04 (C-2), 19,71 (C-3), 15,60 (C-7), 13,64 (C-4).

25 Paso 2: Preparación de carbonato de mesitilo y etilo



30 En una celda de teflón de 5 ml sin dividir, se añade 1,0 mmol del mesitileno con 3,5 mmol de carbonato de etilo de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de platino. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm.
35 La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 2 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

40 MS (EI, GCMS): m/z 208 [M]⁺, 135 [M - CO₂CH₂CH₃]⁺, 119 [M - CO₃CH₂CH₃]⁺.

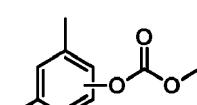
Ejemplo 4

Preparación de carbonato de xililo y metilo

45 Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el Paso 1 del Ejemplo 1.

50 Paso 2: Preparación de carbonato de xililo y metilo



En una celda de teflón de 5 ml no dividida, se añaden 0,5 mmol del xileno con 0,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 2 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

10 MS (EI, GCMS): m/z 180 [M]⁺, 136 [M - 3 CH₃]⁺, 121 [M - CO₂CH₃]⁺.

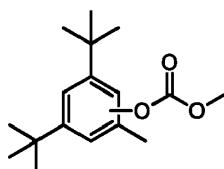
Ejemplo 5

Preparación de (1,3-di(1,1-dimetiletil)-5-metilfenil carbonato

Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el Paso 1 del Ejemplo 1.

Paso 2: Preparación del (1,3-di(1,1-dimetiletil)-5-metilfenil)carbonato de metilo



25 En una celda de teflón de 5 ml no dividida, se añaden 0,5 mmol de 5-metil-1,3-di(1,1-dimetiletil)-benceno con 0,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 4,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y a presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

MS (EI, GCMS): m/z 278 [M]⁺, 263 [M - CH₃]⁺, 219 [M - CO₂CH₃]⁺.

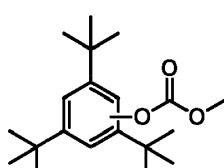
Ejemplo 6

Preparación de carbonato de (1,3,5-tri(1,1-dimetiletil)fenilo) metilo

Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

40 La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el Paso 1 del Ejemplo 1.

Paso 2: Preparación del (1,3,5-tri(1,1-dimetiletil)fenil)carbonato de metilo



45 En una celda de teflón de 5 ml no dividida, se añaden 0,5 mmol de 1,3,5-tri(1,1-dimetiletil)benceno con 0,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 4,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

MS (EI, GCMS): m/z 320 [M]⁺, 305 [M - CH₃]⁺, 261 [M - CO₂CH₃]⁺.

Ejemplo 7

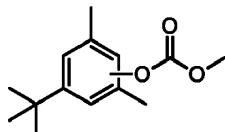
5

Preparación de carbonato de (1-(1,1-dimetiletil)-3,5-dimetilfenil) metilo

Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

10 La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el Paso 1 del Ejemplo 1.

Paso 2: Preparación del (1-(1,1-dimetiletil)-3,5-dimetilfenil)carbonato de metilo



15

En una célula de teflón de 5 ml no dividida, se añaden 0,5 mmol de 3,5-dimetil-1-(1,1-dimetiletil)-benceno con 0,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 4,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

25 MS (EI, GCMS): m/z 236 [M]⁺, 221 [M - CH₃]⁺, 177 [M - CO₂CH₃]⁺, 161 [M - CO₃CH₃]⁺.

Ejemplo 8

30

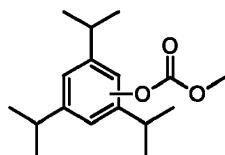
Preparación de carbonato de (1,3,5-tri(1-metiletil)-fenil) metilo

Paso 1: Preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio

La preparación del metilcarbonato de tetrabutilamonio como precursor es como se describe en el paso 1 del Ejemplo 1.

35

Paso 2: Preparación del (1,3,5-tri(1-metiletil)fenil)carbonato de metilo



40

En una celda de teflón de 5 ml sin dividir, se añaden 0,5 mmol de 1,3,5-tri(1-metiletil)-benceno con 0,5 mmol de metilcarbonato de tetrabutilamonio disuelto en 5 ml de acetonitrilo y se hace reaccionar anódicamente en un electrodo de diamante dopado con boro (DIACHEM®, capa de diamante de 15 µm sobre material de soporte de silicio, CONDIAS GmbH, Itzehoe, Alemania). Como contraelectrodo sirve un cátodo de diamante dopado con boro. La distancia entre los electrodos es de 0,5 cm. La electrólisis se realiza de forma galvanostática con una densidad de corriente de 2,0 mA/cm² y una cantidad de carga de 2,5 F a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (1 atm). El análisis de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS.

45 MS (EI, GCMS): m/z 278 [M]⁺, 263 [M - CH₃]⁺, 219 [M - CO₂CH₃]⁺, 203 [M - CO₃CH₃]⁺.

50

REIVINDICACIONES

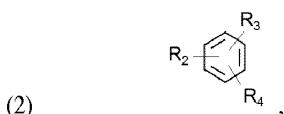
1. Procedimiento para la preparación electroquímica de carbonatos de arilalquilo y carbonatos de diarilo, caracterizado porque los compuestos de la fórmula

5



se hacen reaccionar anódicamente con un compuesto aromático de la fórmula

10



15

en donde el radical R_1 significa un radical alquilo, preferentemente un radical de la serie: alquilo C_1 a C_6 , preferentemente metilo, o etilo o terc-butilo, o cicloalquilo, preferentemente ciclohexilo, o un radical arilo, terc-butilfenilo, cumilfenilo o 4-isopropilfenilo, preferentemente naftilo o fenilo, en particular significa preferentemente un radical fenilo, y los radicales R_2 , R_3 y R_4 , independientemente entre sí, significan hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente un radical de la serie: alquilo C_1 a C_6 , iso-propilo o terc-butilo o cicloalquilo, preferentemente ciclohexilo, o con un compuesto aromático de la fórmula

20



o con un compuesto aromático de fórmula

25



en presencia de uno o más disolventes, en particular disolventes apróticos.

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reacción anódica se lleva a cabo en un electrodo de diamante dopado con boro como ánodo.

35

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se usa como disolvente acetonitrilo, o una mezcla de acetonitrilo con otros disolventes, en particular un disolvente seleccionado entre dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

40

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el radical R_1 en el compuesto de fórmula (1) es un radical metilo, un radical etilo o un radical fenilo, preferentemente un radical metilo o un radical etilo.

45

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los radicales R_2 , R_3 y R_4 en el compuesto de la fórmula (2) significan, independientemente uno del otro, hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno.

50

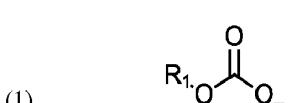
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la nueva reacción electroquímica anódica se lleva a cabo a una densidad de corriente en el intervalo de $0,5$ - 100 mA/cm^2 y a una temperatura en el intervalo de 10 - 80 $^{\circ}C$.

55

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los compuestos de la fórmula (1) se usan como sales con compuestos de amonio cuaternario catiónico, en particular tetraalquilamonio, preferentemente tetrabutilamonio como contraiones.

60

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los compuestos de fórmula (1)



65

en la que el radical R_1 significa un radical alquilo, preferentemente un radical de la serie: alquilo C_1 a C_6 , o cicloalquilo, preferentemente ciclohexilo, o un radical arilo, tert-butilfenilo, cumilfenilo o 4-isopropilfenilo, preferentemente significa

naftilo o fenilo, se producen electroquímicamente en un cátodo, partiendo del correspondiente alcohol R_1OH , mediante una reacción con dióxido de carbono que precede a la reacción anódica.

- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque el** en la reacción catódica ascendente se usa como alcohol R_1OH un alcohol seleccionado entre: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, tert-butanol, n-pentanol, n-hexanol, ciclohexanol, tert-butilfenol, cumilfenol, naftol o fenol.