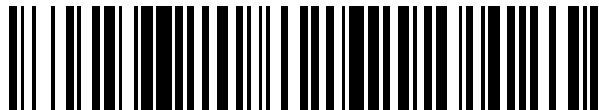


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 006**

51 Int. Cl.:

C08G 64/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2016 PCT/EP2016/053113**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16131747**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2016 E 16704241 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 3259300**

54 Título: **Procedimiento para la producción de policarbonatos mediante la transesterificación de ditiocarbonatos o sus análogos de selenio con bisfenoles**

30 Prioridad:

18.02.2015 EP 15155655

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

14.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS, ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
KOLB, NICOLAI;
KÖHLER, BURKHARD;
LEITNER, WALTER;
HEIJL, JAN y
GROSSE BÖWING, ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 833 006 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 para la producción de policarbonatos mediante la transesterificación de ditiocarbonatos o sus análogos de selenio con bisfenoles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de policarbonatos aromáticos, que comprende la etapa de la reacción de bisfenoles con ditiocarbonatos o sus análogos de selenio en presencia de un catalizador. Se refiere, además, al uso de ditiocarbonatos o sus análogos de selenio como reactivos de transesterificación para la producción de policarbonatos.

10 El policarbonato a base de bisfenol A es de gran interés técnico e industrial. La producción de policarbonato se efectúa, a este respecto, normalmente mediante fosgenación de bisfenol A según el procedimiento de interfase o mediante transesterificación catalítica de carbonatos de diarilo, especialmente carbonato de difenilo, con bisfenol A en la masa fundida.

15 En el procedimiento de interfase, se hace reaccionar en una reacción de varios pasos el fosgeno en al menos un disolvente con una solución alcalina acuosa del diol aromático. El policarbonato se obtiene como solución en el disolvente orgánico. El procesamiento de la solución de polímero contiene el reciclaje del disolvente, en donde se originan corrientes de aguas residuales.

20 La producción de policarbonato según el procedimiento de transesterificación de la fusión se describe, por ejemplo, en el documento US 5.399.659 y el documento US 5.340.905. La producción de policarbonato aromático se efectúa, a este respecto, partiendo de dioles aromáticos, por ejemplo bisfenol A, y carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, con el uso de distintos catalizadores y con el uso de diferentes temperaturas y presiones, para eliminar continuamente los productos secundarios originados.

El carbonato de diarilo usado en el procedimiento de transesterificación de masa fundida se puede producir comercialmente mediante la transesterificación de carbonato de dialquilo con fenoles.

25 Así, el documento EP 0 781 760 A1 describe un procedimiento continuo para la producción de carbonatos aromáticos mediante la reacción de un carbonato de diarilo con un compuesto hidroxí aromático en presencia de un catalizador y la eliminación continua del carbonato de diarilo originado durante la reacción, de los productos secundarios alcohólicos, del carbonato de dialquilo y del compuesto hidroxí aromático, reciclándose el carbonato de dialquilo y el compuesto hidroxí aromático en la reacción.

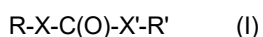
30 El documento WO 2004/016577 A1 describe un procedimiento para la producción de carbonatos de diarilo de carbonato de dialquilo y un compuesto hidroxí aromático en presencia de un catalizador en varias zonas de reacción separadas y conectadas en serie de una disposición de reactor, usándose el calor de condensación producido durante la condensación de la corriente de vapor de la última zona de reacción para calentar la corriente de líquido introducida en la primera zona de reacción. Es desventajoso en este procedimiento, no obstante, la compleja disposición de reactor. Además, la integración energética de este procedimiento es susceptible de mejora y está limitada solo a la etapa de procedimiento de la reacción. No se describen etapas subsiguientes para el procesamiento.

35 Una desventaja de la reacción directa de carbonatos de dialquilo con fenoles es la tendencia de que se alquila el grupo OH fenólico por el carbonato. Esto se efectúa en particular en la reacción de carbonato de dimetilo con fenoles, de modo que se forma el correspondiente éter de metilo. Esta reacción secundaria se describe, entre otros, en Catal. Commun. 33 (2013) 20-23. Por esta razón, no se usan carbonatos de dialquilo directamente para la policondensación de bisfenol A hasta dar policarbonato aromático, sino que en primer lugar se hace reaccionar con monofenoles hasta dar carbonatos de diarilo. Esto está realizado, por ejemplo, en el procedimiento Asahi, que se describe de manera detallada en Green Chem. 5 (2003) 497-507.

Por el documento WO 97/03104 A1 se conoce la producción de policarbonatos alifáticos mediante la reacción de ésteres o tioésteres del ácido carbónico con glicoles de alquilenos.

45 El objetivo en el que se basaba la invención consistía, no obstante, en proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de policarbonatos aromáticos, necesiéndose en comparación con el procedimiento de interfase menos etapas de reacción y de modificación y debiéndose separar los productos secundarios originados en la policondensación de manera más fácil que en reacciones que se describen según el estado de la técnica.

50 De acuerdo con la invención, el objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la producción de policarbonatos, que comprende la etapa de la reacción de bisfenoles con un reactivo de transesterificación en presencia de un catalizador, comprendiendo el reactivo de transesterificación un compuesto de fórmula general (I):



en donde

X y X' independientemente entre sí se refieren a S o Se, con preferencia a S, y

R y R' independientemente entre sí se refieren a alquilo o arilo o

R y R' en conjunto a una cadena de alquileno.

5 El procedimiento ofrece la ventaja de que la producción de los policarbonatos aromáticos se efectúa sin reacciones secundarias, mientras que en la producción de policarbonatos aromáticos mediante transesterificación de carbonatos alifáticos la alquilación de los fenoles representa una reacción secundaria importante.

Los tioles o selenoles originados durante la reacción se pueden eliminar de la mezcla de reacción o del producto terminado de manera destilativa.

10 Asimismo, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que los ditiocarbonatos de S,S'-dialquilo de cadena corta son líquidos a temperatura ambiente, mientras que los carbonatos de diarilo son sólidos. Mediante el estado de agregado líquido se simplifica el procesamiento de la mezcla al principio de la reacción, dado que se pueden disolver fenoles en los ditiocarbonatos de S,S'-dialquilo.

15 Los procedimientos para la producción de policarbonatos a base de ditiocarbonatos son ventajosos no solo con respecto a la producción del policarbonato, sino también por lo que respecta a la producción del ditiocarbonato. Así, se pueden producir ditiocarbonatos de dialquilo de manera análoga a los carbonatos de dialquilo mediante fosgenación del correspondiente compuesto de alcanotiol. Asimismo se conoce la síntesis de ditiocarbonatos cíclicos con el uso de catalizadores (Tetrahedron Lett. 34 (1974) 2899 - 2900) y la síntesis no catalítica de ditiocarbonatos lineales (Synlett 10 (2005) 1535 - 1538) de CO y los correspondientes tioles con ayuda de selenio. La producción a base de fosgeno de ditiocarbonatos de fórmula (I) es ventajosa en comparación con la producción a base de fosgeno de carbonatos de diarilo, dado que los tiocompuestos presentan, entre otros, puntos de ebullición más bajos, masas molares menores y volúmenes molares más pequeños. La producción libre de fosgeno de ditiocarbonatos de fórmula (I) es ventajosa en comparación con la producción libre de fosgeno conocida de carbonatos de diarilo, dado que se elimina la etapa de transesterificación de carbonato de dialquilo hasta dar carbonato de diarilo. Al contrario que los carbonatos de dialquilo, los ditiocarbonatos de dialquilo se pueden usar sin transesterificación hasta dar carbonato de diarilo directamente en la producción de policarbonatos.

25 En el marco de la presente invención, el término "policarbonatos" comprende compuestos de policarbonato tanto oligoméricos como poliméricos. Según el procedimiento de acuerdo con la invención, los policarbonatos poliméricos obtenidos presentan con preferencia un peso molecular promedio en número M_n de 18.000 a 80.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 19.000 a 50.000 g/mol. El peso molecular promedio en número se puede calcular mediante la medición por medio de cromatografía de permeación en gel en THF contra estándares de poliestireno.

30 En la fórmula general (I), X y X' independientemente entre sí se refieren a S o Se, preferentemente a S.

Son ejemplos de compuestos adecuados de fórmula general (I) aquellos en los que R y R' independientemente entre sí se refieren a alquilo C_1 - C_{34} lineal o ramificado, dado el caso sustituido, o arilo C_5 - C_{34} dado el caso sustituido, preferentemente a alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} , de manera especialmente preferente a alquilo C_1 , alquilo C_2 o arilo C_6 . A este respecto, R y R' pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R y R' son iguales.

35 Los restos R y R' se pueden referir también en conjunto a una cadena de alquileno C_2 - C_{12} dado el caso sustituida.

El alquilo C_1 en la fórmula (I) se refiere, a este respecto, a metilo, alquilo C_2 a etilo, arilo C_6 a fenilo.

40 Alquilo C_1 - C_6 en la fórmula (I) se refieren, además, por ejemplo a n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etilo-2-metilpropilo, alquilo C_1 - C_{34} se refiere, además, por ejemplo, a n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo se aplica para el resto alquilo correspondiente por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo. Los restos alquileno en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo correspondientes se refieren, por ejemplo, a los restos alquileno que se corresponden con los restos alquilo anteriores.

Arilo se refiere a un resto aromático carbocíclico, dado el caso sustituido por heteroátomos, con 5 a 34 átomos de anillo. Lo mismo se aplica para la parte aromática de un resto de arilalquilo, también denominado resto aralquilo, así como para constituyentes de arilo de grupos más complejos, tales como por ejemplo restos de arilcarbonilo.

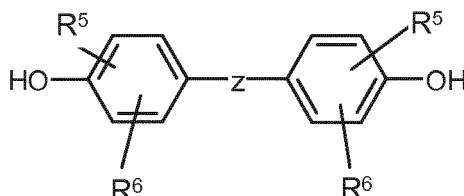
50 Arilalquilo o aralquilo significa en cada caso independientemente un resto alquilo de cadena recta, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior, que puede estar sustituido de manera simple, múltiple o completamente por grupos arilo de acuerdo con la definición anterior.

Son compuestos especialmente preferentes de fórmula general (I) ditiocarbonato de dimetilo, ditiocarbonato de dietilo y ditiocarbonato de difenilo.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden producir de manera correspondiente a los carbonatos de dialquilo o diarilo.

Son métodos conocidos para la producción de carbonatos de dialquilo o de diarilo, por ejemplo, la fosgenación de fase gaseosa o la fosgenación de fase líquida bajo presión sin disolventes (documento EP 2 586 787 A1), la fosgenación de interfase, la carbonilación oxidativa (documento US 2003 055199 A), carboxilación o bien directamente (documento WO 2008 044575 A1), o bien mediante transesterificación de carbonatos cíclicos (por ejemplo los documentos WO 2007 069529, WO 2008 065874). Los catalizadores adecuados para la producción de carbonatos de dialquilo y de diarilo se conocen y se pueden usar para la producción de los compuestos de fórmula (I).

De acuerdo con la invención, los reactivos de transesterificación se hacen reaccionar según la fórmula (I) para la producción de policarbonatos con bisfenoles, con preferencia la fórmula (II):



en la que

R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se refieren a H, alquil C₁-C₁₈-, alcoxi C₁-C₁₈-, halógeno tal como Cl o Br o se refiere a arilo o aralquilo en cada caso dado el caso sustituido, preferentemente a H o alquilo C₁-C₁₂, de manera especialmente preferente a H o alquilo C₁-C₈ y de manera muy especialmente preferente a H o metilo, y

Z se refiere a un enlace simple, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, alquileno C₁-C₆, alquilideno C₂-C₅ o arileno C₆-C₁₂, que puede estar condensado dado el caso con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos.

Son ejemplos de dichos compuestos, que se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la invención, los dihidroxidiarilalcanos como hidroquinona, resorcinol, dihidroxi-difenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo. Son ejemplos de bisfenoles 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-metano (bisfenol F), 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxi-fenil)-2-propil]-benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxi-fenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-2-propil]-benceno, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

Son bisfenoles especialmente preferentes 4,4'-dihidroxi-difenilo, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-metano (bisfenol F), 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

Se describen bisfenoles adecuados también en los documentos US 2 999 835 A, US 3 148 172 A, US 2 991 273 A, US 3 271 367 A, US 4 982 014 A y US 2 999 846 A, en los documentos alemanes abiertos a la inspección pública DE 15 70 703 A, DE 20 63 050 A, DE 2036 052 A, DE 22 11 956 A y DE 38 32 396 A, la solicitud de patente francesa FR 1 561 518 A, en la monografía de

H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, p. 28 y ss.; p. 102 y ss. y de D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, p. 72 y ss.

Preferentemente se usan el compuesto de fórmula (I) y el bisfenol en el procedimiento de acuerdo con la invención en una relación de cantidad de material de al menos 1:1, de manera especialmente preferente 1:1 a 2:1.

Son ejemplos de catalizadores adecuados compuestos básicos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo sales de litio, sodio, potasio, cesio, calcio, bario y magnesio seleccionadas del grupo de los -hidróxidos, -carbonatos, -haluros, -fenolatos, -difenolatos, -fluoruros, -acetatos, -fosfatos, -hidrogenofosfatos y -boranatos, además bases de nitrógeno y fósforo, tal como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilboranato de tetrafenilfosfonio, hidróxido de dimetildifenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), y sistemas de guanidina, tal como por ejemplo el 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno, 7-fenil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno, 7,7'-hexilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno, 7,7'-decilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno, 7,7'-dodecilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno así como fosfacenos, tal como por ejemplo *terc.*-octil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano (base de fosfaceno P1-t-oct), *terc.*-butil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano (base de fosfaceno P1-t-butilo) y 2-*terc.*-

butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-per-hidro-1,3,2-diaza-2-fosforano (BEMP), y moléculas de jaula que contienen fósforo, tal como trialquilprofosfatranos, tal como por ejemplo trimetil-, trietil-, triisobutil-, tribencil- o tri-4-metoxibencilprofosfatrano y esponjas de protones, tales como 1,8-bis(dimetilamino)naftalina o 1,8-bis(hexametiltri amino-fosfacenil)naftalina.

5 Estos catalizadores se usan preferentemente en cantidades de 1 a 10^{-8} mol, con respecto a 1 mol de bisfenol.

Los catalizadores se pueden usar también en combinación de dos o varios catalizadores.

Los catalizadores se pueden dejar, separar, neutralizar o enmascarar después de la finalización de la reacción en el producto. Con preferencia, el catalizador o los catalizadores se dejan en el producto.

10 Los policarbonatos aromáticos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden ramificar de manera controlada mediante el uso de pequeñas cantidades de ramificadores. Son ramificadores adecuados: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 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-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano, isatinbiscresol, pentaeritritol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, ácido de cianuro, 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitriifenil)-metil)-benzol y $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,4-triiso-propenilbenzol. Son especialmente preferentes 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano (THPE) e isatinbiscresol (TBK).

20 Estos ramificadores se pueden añadir en cualquier paso del procedimiento. La adición se puede efectuar, por ejemplo, en un primer paso durante la producción de policarbonatos de bajo peso molecular. La adición se puede efectuar, asimismo, en un segundo paso durante la transesterificación de masa fundida de policarbonatos de bajo peso molecular hasta dar policarbonatos de alto peso molecular.

25 Los policarbonatos obtenidos de acuerdo con la invención pueden contener interruptores de cadena. Se conocen interruptores de cadena correspondientes, entre otros, por los documentos EP 335 214 A y DE 3 007 934 A. Son ejemplos de interruptores de cadena monofenoles tales como fenol, alquilfenoles tales como cresoles, *p-terc*-butilfenol, *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 así como *p*-cumilfenol. Son especialmente preferentes, a este respecto, fenol y *p*-cumilfenol.

A continuación se describen formas de realización y otros aspectos de la presente invención. Se pueden combinar entre sí de manera discrecional, siempre que el contexto no indique claramente lo contrario.

30 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se eliminan de manera continua los tioles y/o selenoles formados durante la reacción. En particular en el uso de ditiocarbonato de S,S'-dimetilo y/o ditiocarbonato de S,S'-dietilo, en el que se origina en la reacción metanotiol o etanotiol, la eliminación se puede efectuar mediante separación por destilación del tiol gaseoso. Asimismo, se puede efectuar durante el uso de ditiocarbonato de S,S'-difenilo, durante el que se origina en la reacción tiofenol, la eliminación mediante separación por destilación del tiofenol.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción para un primer periodo de tiempo se lleva a cabo a una primera temperatura y a una primera presión y a continuación para un segundo periodo de tiempo se lleva a cabo a una segunda temperatura y a una segunda presión, siendo además la segunda temperatura mayor que la primera temperatura y siendo la segunda presión menor que la primera presión.

40 Sin estar fijado en una teoría, se supone que en una primera etapa de la reacción se forman policarbonatos predominantemente de bajo peso molecular y en una segunda etapa estos policarbonatos de bajo peso molecular se condensan hasta dar un policarbonato de alto peso molecular. El aumento de la temperatura y la disminución de la presión en el segundo paso de la reacción se pueden efectuar, a este respecto, independientemente entre sí una vez, en varias etapas o de manera graduada. Se incluye en particular un procedimiento de varios pasos, en el que la reacción para al menos un periodo de tiempo adicional se lleva a cabo a otra temperatura y a otra presión. Preferentemente, la temperatura en esta etapa de procedimiento adicional es mayor que las primeras dos temperaturas y la presión menor que las primeras dos presiones.

50 Con preferencia, la primera temperatura asciende a de 150 °C a 210 °C y la segunda temperatura asciende a de 210 °C a 400 °C. De manera especialmente preferente, la primera temperatura asciende a de 175 °C a 205 °C. Independientemente de ello, se prefiere una segunda temperatura de 250 °C a 350 °C.

Asimismo, se prefiere que la primera presión ascienda a de 200 mbar a 900 mbar y la segunda presión ascienda a de 1 mbar a 200 mbar. De manera especialmente preferente, la primera presión asciende a de 250 mbar a 600 mbar. Independientemente de ello, se prefiere una segunda presión de ≤ 10 mbar.

55 Por ejemplo, la síntesis de policarbonato mediante transesterificación de un ditiocarbonato con un bisfenol en la masa fundida se puede llevar a cabo como sigue: en el primer paso tiene lugar la fundición del bisfenol y del catalizador con

el ditiocarbonato a una temperatura de 170 a 210 °C bajo presión reducida de 900 a 200 mbar, con preferencia de 600 a 400 mbar en 0,01 a 3 horas, formándose oligómeros de bajo peso molecular. En el segundo paso de la reacción, se lleva a cabo la producción del policarbonato de alto peso molecular a temperaturas de 210 a 400 °C, con preferencia de 250 a 350 °C y presiones disminuidas de como máximo 10 mbar en 0,01 a 5 horas.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua, por ejemplo en depósitos de agitación, evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, cascadas de depósitos de agitación, extrusoras, amasadoras, reactores de disco sencillos o reactores de disco de alta viscosidad. Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo de manera continua.

10 Asimismo, es posible que la reacción llevada a cabo en el segundo periodo de tiempo, a la segunda temperatura y a la segunda presión se lleve a cabo en una extrusora de evaporación, un reactor de disco o una calandria de evaporación.

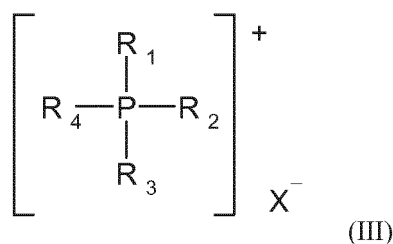
En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, como bisfenol se usa bisfenol A, bisfenol F y/o bisfenol TMC.

15 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en la fórmula general (I) R y R' se refieren a metilo, etilo o fenilo. Es especialmente preferente ditiocarbonato de dimetilo.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto de fórmula general (I) es un ditiocarbonato de dialquilo, con preferencia ditiocarbonato de dimetilo o ditiocarbonato de dietilo.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador es una sal de fosfonio o una amina bicíclica.

20 Son sales de fosfonio preferentes las de fórmula general (III)



en la que

25 R₁, R₂, R₃ y R₄ independientemente entre sí pueden denominar los mismos o distintos alquilenos C₁ a C₁₈, arilos C₆ a C₁₀ o cicloalquilos C₅ a C₆ y X⁻ se puede referir a un anión, en el que el par de base ácida correspondiente H⁺ + X⁻ → HX tiene un valor pK_b de < 11.

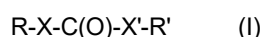
Son sales de fosfonio especialmente preferentes fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio y el fenolato de tetrafenilfosfonio, en particular fenolato de tetrafenilfosfonio.

Son catalizadores especialmente preferentes el fenolato de tetrafenilfosfonio y DBU.

30 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador se añade en varias porciones durante el desarrollo de la reacción. Así se puede efectuar, por ejemplo, la adición de catalizador en tres porciones iguales.

35 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, esto comprende además la etapa de la adición de un carbonato de diarilo o carbonato de dialquilo al producto de reacción obtenido. En una forma de realización alternativa, el carbonato de diarilo o carbonato de dialquilo se añade al principio o durante la reacción del compuesto de fórmula (I) con el bisfenol. En este sentido, se puede seguir aumentando el peso molecular de los policarbonatos obtenidos anteriormente. Además, se reduce en el policarbonato el contenido de grupos tioéster y OH. Preferentemente, como carbonato de diarilo se usa carbonato de difenilo (DPC). La cantidad del carbonato de diarilo o carbonato de dialquilo puede ascender, por ejemplo, a del 5 % en moles al 15 % en moles, con respecto a la cantidad del bisfenol usado originalmente.

40 La invención se refiere, asimismo, al uso de un compuesto de fórmula general (I):



en donde

X y X' se refieren a S o Se, preferentemente a S, y

R y R' independientemente entre sí a alquilo o arilo o R y R' en conjunto a una cadena de alqueno,

- 5 como reactivo de transesterificación para la producción de policarbonatos, que comprende la etapa de la reacción de bisfenoles con el reactivo de transesterificación del compuesto de fórmula general (I) en presencia de un catalizador. Por lo que respecta a las definiciones para R y R' se remite a las realizaciones anteriores en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente se usan ditiocarbonatos de S,S'-dialquilo, en particular ditiocarbonato de S,S'-dimetilo o ditiocarbonato de S,S'-dietilo, o ditiocarbonatos de S,S'-diarilo, en particular ditiocarbonato de S,S'-difenilo, como reactivos de transesterificación.

Ejemplos

- 10 La presente invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, sin estar, sin embargo, limitada a ellos.

Reactivos de transesterificación usados:

Ditiocarbonato de dimetilo Ditiocarbonato de S,S'-dimetilo

Carbonato de dimetilo Carbonato de O,O'-dimetilo

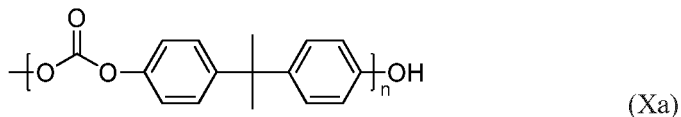
- 15 Bisfenoles usados:

Bisfenol A 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano

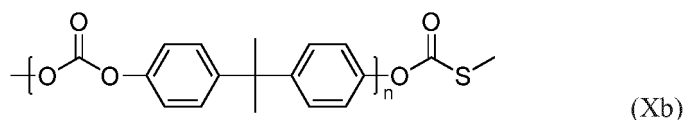
Policarbonatos usados como sustancia de referencia:

Makrolon Homopolicarbonato aromático a base de bisfenol A de la empresa Bayer MaterialScience AG con un peso molecular promedio en número de $M_n = 13.900$ g/mol y una dispersidad de 2,4.

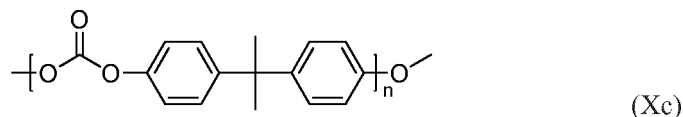
- 20 La reacción de polimerización de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo da como resultado un policarbonato lineal, que contiene como grupos terminales posibles los grupos OH libres mostrados en la fórmula (Xa),



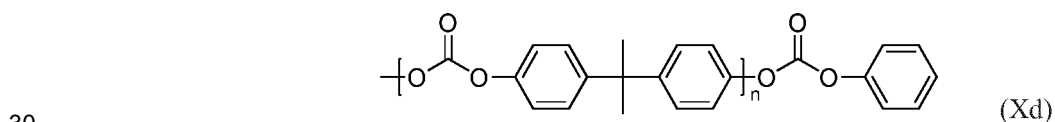
y/o contiene los tioésteres asimétricos mostrados en la fórmula (Xb),



- 25 y/o contiene los grupos fenol alquilados mostrados en la fórmula (Xc).



En el caso de la adición de carbonato de difenilo (compárese con ejemplo 3) se obtiene un policarbonato que contiene como posibles grupos terminales adicional o exclusivamente los grupos fenol monofuncionales mostrados en la fórmula (Xd).



- 30 Las moléculas poliméricas lineales contienen generalmente dos grupos terminales de las fórmulas (Xa) a (Xd), pudiendo contener cada molécula dos grupos terminales iguales o dos diferentes.

La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz). El grado de funcionalización del bisfenol A se determinó mediante espectroscopía de RMN de ^1H . Para ello se integraron las intensidades de las diferentes resonancias entre sí.

5 Las resonancias relevantes en RMN de ^1H (con respecto a TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son tal como sigue:

- I1: 1,59: grupos CH_3 de las unidades de repetición de bisfenol A
- I2: 2,32: grupo CH_3 del tioéster asimétrico (Xb)
- I3: 3,69: grupo CH_3 del fenol alquilado (Xc)
- I4: 6,57 - 6,60 y 6,96 - 6,99: grupos CH aromáticos de bisfenol A y anillos de fenilo de unidades de bisfenol A terminales con grupos OH libres unidos directamente (Xa)
- I5: 7,07 - 7,09 y 7,16 - 7,18: grupos de CH de unidades de repetición a base de bisfenol A y anillos de fenilo de unidades de bisfenol A terminales sin grupos OH libres unidos entre sí (Xa)

La indicación sobre el grado de la funcionalización del bisfenol A se refiere a la proporción de los grupos fenol convertidos del bisfenol A usado y se indica en % en moles. Teniendo en cuenta las intensidades relativas, los valores se calcularon como sigue:

$$\text{Grado de la funcionalización} = I5 / (I4 + I5)$$

10 El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular de los polímeros originados se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, Parte 1: Tetrahidrofurano como eluyente" (sistema de CPG de SECURITY de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2xPSS SDV linear M, 8x300 mm, 5 μm ; detector de RID). A este respecto, se usaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración.

15 La reacción de bisfenol con un reactivo de transesterificación se llevó a cabo en un tubo de Schlenk con condensador de reflujo incorporado. El tubo de Schlenk se calentó desde el exterior con una camisa calentadora eléctrica, que se reguló hasta la temperatura indicada. La mezcla de reacción se agitó a través de una barra de agitación magnética que se encontraba en la mezcla de reacción.

Ejemplo 1: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de un paso

20 Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (3,05 g, 25,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (216 mg, 2,0 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción con una camisa calentadora eléctrica a una presión de 750 mbar hasta 200 °C durante 6 horas.

Se obtuvieron 6,62 g de un material viscoso.

25 El análisis RMN de ^1H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró un 75 % de funcionalización del bisfenol A.

El análisis de CPG del producto mostró un peso molecular promedio en número de $M_n = 570 \text{ g/mol}$ y una polidispersidad de 3,53.

Ejemplo 2: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de dos pasos

30 Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (4,88 g, 40,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (85 mg, 2,0 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción en dos pasos. Primero se calentó la mezcla a una presión de 500 mbar durante una hora con reflujo hasta 250 °C. A continuación se cambió el condensador de reflujo por un puente de destilación. La mezcla de reacción se calentó adicionalmente hasta 250 °C, conduciéndose

35 en primer lugar durante una hora una corriente de argón por la mezcla de reacción y reduciéndose a continuación la presión durante 30 minutos hasta 10 mbar. A continuación se cerró el recipiente y la mezcla de reacción se calentó a una presión < 1 mbar durante 2 horas hasta 300 °C. A este respecto, sublimó un precipitado pardusco en las paredes superiores del recipiente. No se determinó un rendimiento.

40 El análisis RMN de ^1H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró una funcionalización completa del bisfenol A.

El análisis de CPG del producto dio como resultado un peso molecular promedio en número de $M_n = 1.700 \text{ g/mol}$ y una polidispersidad de 1,94.

Ejemplo 3: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de dos pasos y adición de carbonato de difenilo para reducir el contenido de grupos tioéster y OH en el producto

45 Polimerización

Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (4,27 g, 35,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (76 mg, 0,5 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción en pasos. Primero se calentó la mezcla a una presión de 400 mbar durante una hora con reflujo hasta 220 °C. A continuación se cambió el condensador de reflujo por un puente de destilación. La mezcla de reacción se calentó a una presión de 10 mbar durante una hora, aumentando la temperatura gradualmente en cada caso después de 20 minutos desde 220 °C hasta 260 °C y después 300 °C.

Adición de carbonato de difenilo o carbonato de dialquilo

Ahora se efectuó la adición de carbonato de difenilo (DPC, 428 mg, 2 mmol). A continuación se cerró el recipiente y la mezcla de reacción se calentó con una presión < 1 mbar durante 1 hora hasta 300 °C.

El análisis RMN de ¹H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró una funcionalización del 85 % del bisfenol A después de la primera etapa de reacción. El análisis RMN de ¹H del producto coincidió en todos los puntos con Makrolon.

El análisis de CPG del producto dio como resultado un peso molecular promedio en número de $M_n = 11.300$ g/mol y una polidispersidad de 4,340.

Se obtuvieron 5,62 g de policarbonato (rendimiento del 87,8 %).

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo): Reacción de bisfenol A con carbonato de dimetilo

Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con carbonato de dimetilo (3,15 g, 35,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (76 mg, 0,5 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción a una presión de 400 mbar. Se observó un fuerte reflujo; también se formó un sólido blanco en el matraz. La temperatura de la mezcla de reacción ascendió en el plazo de una hora hasta una temperatura máxima de 73 °C.

El análisis de la mezcla de producto mediante RMN de ¹H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró que la mezcla de reacción contenía principalmente (> 60 %) de bisfenol A sin reaccionar además de carbonato de dimetilo sin reaccionar.

Tabla 1: Comparación de los resultados de los ejemplos 1-3 de acuerdo con la invención con ejemplo comparativo 4

Ejemplo	Procedimiento	Grado de funcionalización de bisfenol A [%]	Peso molecular del producto obtenido [g/mol]	Polidispersidad
1	Un paso	75	570	3,53
2	Dos pasos	100	1.700	1,94
3	Dos pasos	100	11.300	4,34
4 (comp.)	Un paso	40	-	-

Una comparación de los ejemplos 1 a 3 con el ejemplo comparativo 4 muestra que en el caso del uso de un carbonato de dicalcogenuro como reactivo de transesterificación se obtiene un policarbonato oligomérico (ejemplo 1) o policarbonato polimérico (ejemplos 2 y 3), mientras que, en el caso del uso de carbonato de dimetilo como reactivo de transesterificación (ejemplo comparativo 4), el bisfenol A se hace reaccionar con carbonato de dimetilo solo en una pequeña medida y no se obtiene ningún policarbonato.

Ejemplo 5: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de dos pasos

Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (4,88 g, 40,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (85 mg, 0,5 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción en pasos. Primero se calentó la mezcla a una presión de 400 mbar durante una hora con reflujo hasta 220 °C. A continuación se cambió el condensador de reflujo por un puente de destilación. La mezcla de reacción se calentó a una presión de 10 mbar durante una hora, aumentando la temperatura gradualmente en cada caso después de 20 minutos desde 220 °C hasta 260 °C y después 300 °C. A continuación se cerró el recipiente y la mezcla de reacción se calentó a una presión < 1 mbar durante 1 hora hasta 300 °C.

Se obtuvieron 5,85 g de policarbonato (rendimiento del 91,4 %).

El análisis de CPG del producto dio como resultado un peso molecular promedio en número de $M_n = 10.000$ g/mol y una polidispersidad de 2,92.

El análisis RMN de ¹H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró una funcionalización del 90 % del bisfenol A después de la primera etapa de reacción. El análisis RMN de ¹H del producto coincidió en todos los puntos esenciales con Makrolon.

Una cromatografía de permeación en gel (CPG) del policarbonato obtenido en comparación con Makrolon se representa en la Figura 1. La curva 1 está asociada al Makrolon, la curva 2 a la muestra polimérica de acuerdo con la invención.

Ejemplo 6: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de dos pasos

- 5 El bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) se mezcló en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (4,88 g, 40,0 mmol) y 1,8-diazabi-ciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU, 60 mg, 1,0 % en moles con respecto al carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción en pasos. Primero se calentó la mezcla a una presión de 500 mbar durante una hora con reflujo hasta 250 °C. A continuación se cambió el condensador de reflujo por un puente de destilación. La mezcla de reacción se calentó a una presión de 10 mbar durante una hora, calentándose la mezcla de reacción en primer lugar durante media hora hasta 250 °C, después durante otra media hora hasta 300 °C. A continuación se cerró el recipiente y la mezcla de reacción se calentó a una presión < 1 mbar durante 1 hora hasta 300 °C.

Se obtuvieron 6,31 g de policarbonato (rendimiento del 98,6 %).

- 15 El análisis de CPG del producto dio como resultado un peso molecular promedio en número de $M_n = 3.700$ g/mol y una polidispersidad de 2,37.

El análisis RMN de ^1H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró una funcionalización del 90 % del bisfenol A después de la primera etapa de reacción. El análisis RMN de ^1H del producto coincidió en todos los puntos esenciales con Makrolon.

Comparación

Ejemplo	Catalizador	Cantidad usada de catalizador [mol-%]*	Grado de funcionalización de bisfenol A [%]	Peso molecular del producto obtenido [g/mol]	Polidispersidad
3	Fenolato de tetrafenilfosfonio	2,0	100	11.300	4,34
5	Fenolato de tetrafenilfosfonio	0,5	> 95	10.000	2,92
6	DBU	1,0	~ 95	3700	2,37

* % en moles con respecto a carbonato

Una comparación de los ejemplos 3, 5 y 6 muestra que para la reacción del carbonato de dicalcogenuro con bisfenol A se pueden usar arilatos de tetraarilfosfonio (ejemplos 3 y 5) y compuestos de amino bicíclicos (ejemplo 6) como catalizador.

Ejemplo 7: Reacción de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo en un procedimiento de dos pasos

- 5 Se mezcló bisfenol A (5,71 g, 25,0 mmol) en un tubo de Schlenk de 100 ml con condensador de reflujo incorporado con ditiocarbonato de dimetilo (4,88 g, 40,0 mmol) y fenolato de tetrafenilfosfonio (85 mg, 0,5 % en moles con respecto a un carbonato usado). A continuación se calentó la mezcla de reacción en pasos. Primero se calentó la mezcla a una presión de 750 mbar durante una hora con reflujo hasta 200 °C. A continuación se cambió el condensador de reflujo por un puente de destilación. La mezcla de reacción se calentó a una presión de 10 mbar durante una hora, en donde la temperatura se mantuvo durante 30 minutos a 200 °C y después se aumentó gradualmente en cada caso durante 15 minutos hasta 250 °C y después 300 °C. A continuación se cerró el recipiente y la mezcla de reacción se calentó a una presión < 1 mbar durante 1 hora hasta 300 °C.

Se obtuvieron 5,56 g de policarbonato (rendimiento del 86,9 %).

- 15 El análisis de CPG del producto dio como resultado un peso molecular promedio en número de $M_n = 6.500$ g/mol y una polidispersidad de 2,48.

El análisis RMN de ^1H en el intervalo de los hidrógenos aromáticos (5,5 - 8,5 ppm) mostró una funcionalización del 80 % del bisfenol A después de la primera etapa de reacción. El análisis RMN de ^1H del producto coincidió en todos los puntos esenciales con Makrolon.

Comparación

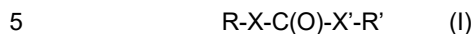
Ejemplo	1 ^{er} paso	2 ^o paso	3 ^{er} paso	Peso molecular del producto obtenido [g/mol]	Polidispersidad
5	400 mbar, 220 °C	10 mbar, 220 → 300 °C	< 1 mbar, 300 °C	10.000	2,92
7	750 mbar, 200 °C	10 mbar, 200 → 300 °C	< 1 mbar, 300 °C	6.500	2,48

- 20 Una comparación de los ejemplos 5 y 7 muestra que para la reacción del carbonato de dicalcogenuro con bisfenol A se pueden usar diferentes temperaturas y niveles de presión.

- 25 La Figura 2 muestra una comparación de los cromatogramas de permeación en gel de Makrolon (curva 3) y el producto de reacción obtenido a partir de una polimerización de bisfenol A con ditiocarbonato de dimetilo sin adición de DPC (ejemplo 5) después de distintos tiempos de reacción (curva 4: 2 horas; curva 5: 3 horas), y el producto de reacción obtenido a partir de una reacción con adición de DPC (ejemplo 3) después de 2 horas de tiempo de reacción con distintos tiempos de reacción (curva 6: 2 horas, inmediatamente antes de la adición de DPC; curva 7: 3 horas, después de una polimerización completa). Se muestra claramente el aumento del peso molecular mediante la adición de DPC.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de policarbonatos, que comprende la etapa de la reacción de bisfenoles con un reactivo de transesterificación en presencia de un catalizador, **caracterizado porque** el reactivo de transesterificación comprende un compuesto de fórmula general (I):



en donde

X y X' independientemente entre sí representan S o Se, y,
R y R' independientemente entre sí representan alquilo o arilo o
R y R' en conjunto representan una cadena de alquileno.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X y X' en la fórmula general (I) representan S.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, eliminándose de manera continua los compuestos originados durante la reacción R-X-H y R'-X'-H.

15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, llevándose a cabo la reacción para un primer periodo de tiempo a una primera temperatura y una primera presión y llevándose a cabo a continuación para un segundo periodo de tiempo a una segunda temperatura y una segunda presión, y siendo además la segunda temperatura mayor que la primera temperatura y siendo la segunda presión menor que la primera presión.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, ascendiendo la primera temperatura a de 150 °C a 210 °C y ascendiendo la segunda temperatura a de 210 °C a 400 °C.

20 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, ascendiendo la primera presión a de 200 mbar a 900 mbar y ascendiendo la segunda presión a de 1 mbar a 200 mbar.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, llevándose a cabo la reacción llevada a cabo en el segundo periodo de tiempo, a la segunda temperatura y a la segunda presión en una extrusora de evaporación, un reactor de disco o una calandria de evaporación.

25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en la fórmula general (I) R y R' representan metilo, etilo o fenilo.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, siendo el reactivo de transesterificación un ditiocarbonato de dialquilo.

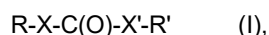
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo los bifenoles usados bisfenol A, bisfenol F o bisfenol TMC.

30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, siendo el catalizador una sal de fosfonio o una amina bicíclica.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, añadiéndose el catalizador en varias porciones a lo largo del desarrollo de la reacción.

35 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además la etapa de la adición de un carbonato de diarilo o un carbonato de dialquilo al producto de reacción obtenido.

14. Uso de un compuesto de fórmula general (I):



en donde

40 X y X' representan S o Se, y R y R' independientemente entre sí representan alquilo o arilo o R y R' en conjunto representan una cadena de alquileno,

como reactivo de transesterificación para la producción de policarbonatos, que comprende la etapa de la reacción de bisfenoles con el reactivo de transesterificación del compuesto de fórmula general (I) en presencia de un catalizador.

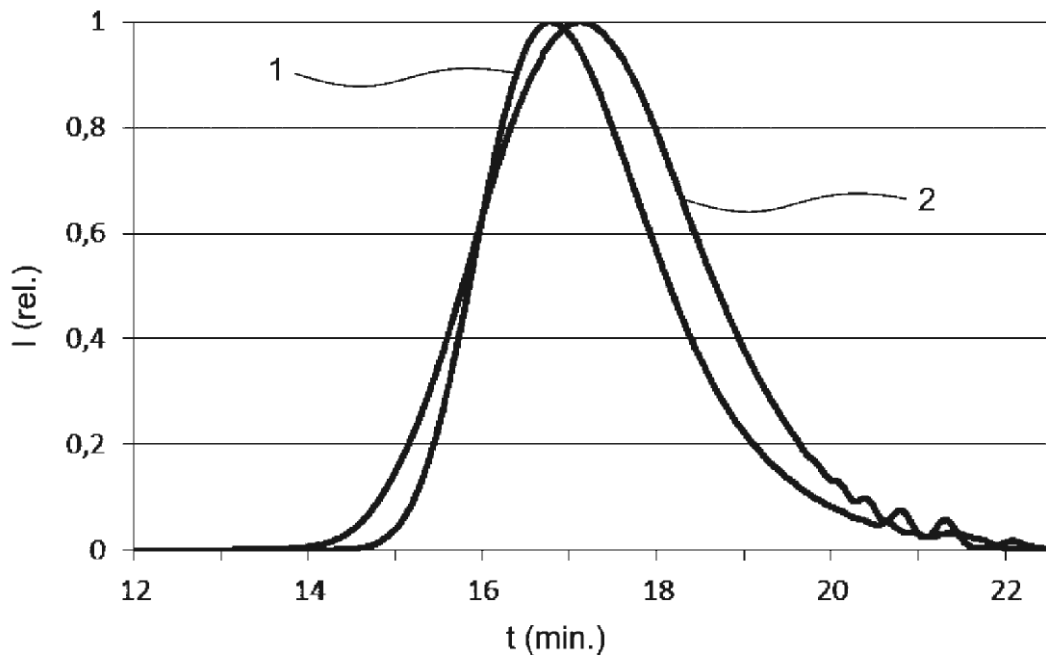


FIG. 1

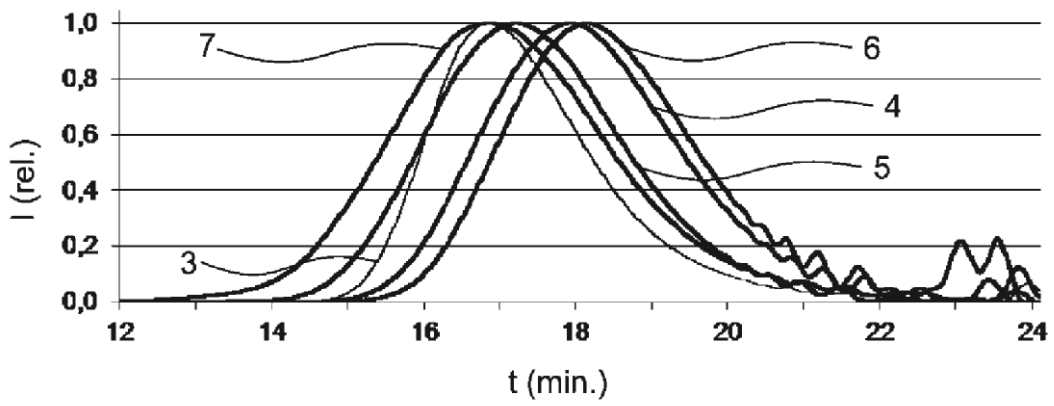


FIG. 2