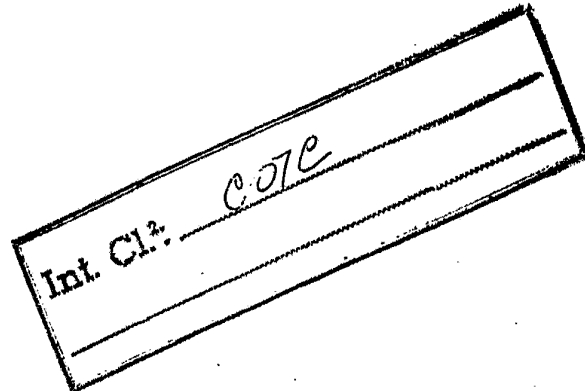


MC 439057

PATENTE DE INVENCION



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

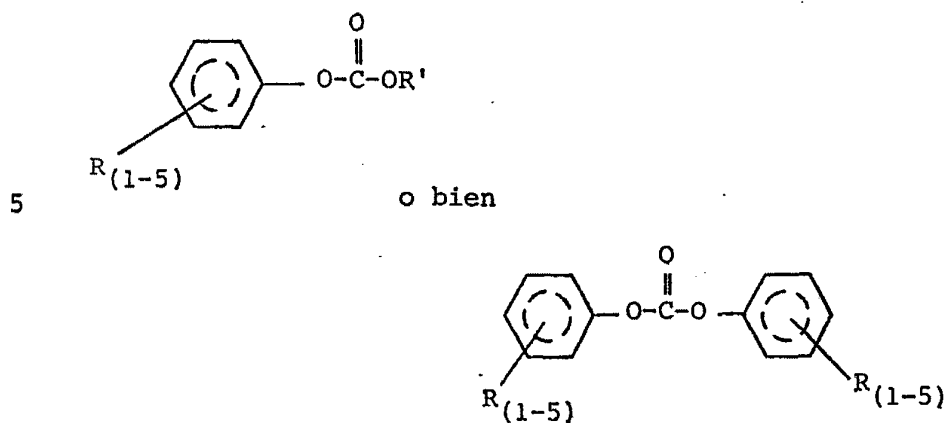
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBONATOS AROMATICOS"

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,

Sociedad anónima italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitudes de Patentes Nº 24392 A/74,  
Nº 20191 A/75 y Nº 22472 A/75,  
depositadas en Italia en  
25 de Junio de 1974, en 12 de Febrero de 1975  
y en 18 de Abril de 1975, respectivamente.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, particularmente de la fórmula



donde R' es un grupo alquilo y R es un sustituyente seleccionado de entre los grupos alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi y  $-\text{NO}_2$ .

Es sabido que tales compuestos se preparan a partir de los respectivos fenoles mediante una reacción con fosgeno o cloroformatos según técnicas complejas, las cuales llevan consigo múltiples riesgos debido a la toxicidad de los reactivos empleados y dan lugar a la formación de ácido clorhídrico como subproducto.

Por otra parte es también sabido que es posible hacer reaccionar fenoles y carbonatos alquilos empleando bases fuertes como catalizador. Esta reacción adolece, sin embargo, del inconveniente de bajas velocidades de reacción y de la formación de grandes cantidades de fenol éter como subproducto.

Los carbonatos aromáticos presentan un notable interés industrial ya que suelen emplearse como productos interme-

diós para la producción de policarbonatos aromáticos así como en la síntesis de algunos isocianatos.

Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de la presente invención, que es posible obtener, con elevados rendimientos y selectividades, aril-alquil carbonatos y diaril carbonatos haciendo reaccionar los respectivos fenoles o acil ésteres de los mismos con carbonatos alquilos así como cíclicos o aril-alquilos, en presencia de catalizadores apropiados.

10 La reacción se realiza en fase líquida, con o sin disolvente, a una temperatura comprendida entre 25 y 350°C, preferentemente entre 80 y 250°C, y a una presión comprendida entre 0,1 y 100 ata, preferiblemente entre 1 y 25 ata.

La relación molar entre el compuesto fenólico y el 15 carbonato puede oscilar entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 5:1 y 1:10. Catalizadores eficaces son los compuestos de fórmula  $AlX_3$ ,  $TiX_3$ ,  $UX_4$ ,  $TiX_4$ ,  $VOX_3$ ,  $VX_5$ ,  $ZnX_2$ ,  $FeX_3$ ,  $SnX_4$ , donde X puede ser halógeno, acetoxi, alcoxi, ariloxi y también los ácidos de Lewis, bajo la definición 20 general de los mismos, o los compuestos de metales de transición o de metales que los generan.

Los ácidos de Lewis pueden emplearse como tales o mezclados entre sí; también puede hacerse uso de aductos de los mismos con moléculas orgánicas.

25 El procedimiento según la invención puede emplearse para la preparación de derivados aromáticos diferentes de los arriba indicados, por ejemplo para la obtención de tiocarbonatos o imidocarbonatos aromáticos a partir de los correspon-

dientes compuestos alquilos.

Además también es posible, de acuerdo con la presente invención, preparar carbonatos polímeros aromáticos que contengan en la molécula unidades repetidas de la fórmula  
5 -(A-O-CO-O)-, donde A es un radical divalente conteniendo al menos una función aromática, realizándose la preparación de dichos compuestos simplemente preveyendo a continuación de la reacción arriba mencionada una extracción de carbonato alquilo.

10 Para ilustrar el aparato empleado para la realización del procedimiento según la invención se describe a continuación una posible forma de realización del mismo que, sin embargo, no debe considerarse en modo alguno como limitativa del objeto de la invención.

15 Los reactivos y el catalizador se cargaron en un recipiente de 2 litros de volumen, sobre el cual estaba montada una columna de 10 platos provista de una cabeza divisora de líquido, y se destiló en continuo alcohol de bajo punto de ebullición como tal o en forma de azeotropo. La reacción se  
20 realizó preferentemente bajo una atmósfera de gas inerte, habiéndose liberado convenientemente de agua los reactivos y el disolvente.

#### EJEMPLO 1

La reacción entre dimetilcarbonato (DMC) y fenol (Fen)  
25 se realizó en presencia de  $AlCl_3$  anhidro en la relación molar DMC/Fen/Cat=5/1/0,05. La temperatura era de 98°C, y la mezcla azeotrópica de metil alcohol—DMC se destiló con una relación de reflujo de 10:1. Después de 8 horas se obtuvo una

conversión de fenol del 15,5 % con una selectividad respecto a FMC del 95 % (FMC=fenilmetilcarbonato), convirtiéndose el 5 % restante de fenol en anisol.

#### EJEMPLO 2

5 La reacción se realizó bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1, pero el catalizador fue en este caso  $TiCl_3$ . Después de 5,5 horas se obtuvo una conversión de un 13 % con respecto al fenol, con una selectividad respecto a FMC superior al 99 %.

#### 10 EJEMPLO 3

La reacción se realizó del mismo modo que en el Ejemplo 1. El catalizador fue  $TiCl_4$ . Después de 8 horas se obtuvo un 23 % de conversión y una selectividad total respecto a FMC.

#### EJEMPLO 4

15 Bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1 se empleó como catalizador  $Ti(O\text{-isopropil})_4$ . Después de 8 horas se obtuvo un 11 % de conversión y una selectividad prácticamente total respecto a FMC.

#### EJEMPLO 5

20 Bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1 se empleó  $Ti(O\emptyset)_4$  como catalizador. Después de 24 horas se obtuvo un 41,5 % de conversión y una selectividad respecto a FMC del 95 %, siendo la parte restante difenilcarbonato (DFC). El anisol estaba presente únicamente en forma de vestigios que  
25 no pudieron evaluarse cuantitativamente.

#### EJEMPLO 6

Bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1 se empleó como catalizador  $VCl_4$ . Después de 5 horas se obtuvo un 3 %

de conversión y una selectividad total respecto a fenilmetilcarbonato.

#### EJEMPLO 7

Se empleó  $\text{VOCl}_3$  como catalizador en las condiciones operativas del Ejemplo 1. Después de 5 horas se obtuvo un 5 % de conversión del fenol y una selectividad total respecto a fenilmetilcarbonato.

#### EJEMPLO 8

Bajo las mismas condiciones del Ejemplo 6 se efectuaron las operaciones con una relación  $\text{DMC/Fen/Ti(O}\varnothing\text{)}_4$  de 10/1/0,05. Después de 8 horas, la conversión del fenol fue de 21 % y la selectividad respecto a FMC fue prácticamente total.

#### EJEMPLO 9

La reacción se realizó sobre una mezcla constituida por  $\text{DMC/Fen/TiCl}_4=1/4/0,05$  en presencia de n-hexano en una cantidad correspondiente a 35 g por mol de DMC. Una mezcla constituida de hexano/DMC/Metil alcohol se destiló con una relación de reflujo de 10/1 y se le adicionó en continuo una mezcla de hexano/DMC a fin de restablecer la parte extraída por destilación. La temperatura de reacción fue de 135°C. Después de 8 horas se obtuvo una conversión de fenol de 9 %, con una selectividad respecto a FMC de un 78 % y una selectividad respecto a DFC de un 22 %.

#### EJEMPLO 10

La reacción se realizó a 130°C sobre una mezcla constituida por p-cresol DEC (dietilcarbonato)/ $\text{Ti(O-iC}_3\text{H}_7\text{)}_4 = 1/5/0,05$  durante 3 horas. Se obtuvo un 25 % de conversión y una selectividad total respecto a tolil-etil-carbonato.

#### EJEMPLO 11

Una mezcla de DEC/hidroquinona-monometiléter/  
Ti(O-i C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> en la proporción 5/1/0,05 se hizo reaccionar  
a 130°C durante tres horas. Se obtuvo un 36 % de conver-  
5 sión y una selectividad prácticamente total respecto a  
p-metoxifenilcarbonato.

#### EJEMPLO 12

Se hizo reaccionar feniletilcarbonato con fenol en  
presencia de Ti(OØ)<sub>4</sub> en la relación molar 1/0,8/0,04 a  
10 180°C, en presencia de n-heptano. De manera continua se  
destiló una mezcla constituida por n-heptano-etil alcohol  
y se añadió n-heptano para sustituir la parte destilada.

Después de 4 horas se obtuvo un 42 % de conversión  
de fenol y una selectividad total respecto a difenil  
15 carbonato.

#### EJEMPLO 13

Se empleó un reactor de acero inoxidable de 2,4 litros  
de volumen, sobre el cual estaba montada una columna de  
destilación de acero de 25 mm de diámetro y 1 m de longitud,  
20 con aros Raschig de vidrio.

La reacción se llevó a cabo a 180°C y a 6,6 ata median-  
te destilación en continuo de la mezcla azeotrópica metil  
alcohol—DMC, renovándose el DMC extraído por la destila-  
ción. La relación molar DMC/Fen/Ti(OØ)<sub>4</sub> era de 5/1/0,5.  
25 Después de 7 horas de reacción se obtuvo un 53 % de conver-  
sión de fenol y un 95 % de selectividad respecto a FMC y  
un 5 % respecto a DFC.

#### EJEMPLO 14

Bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1 se empleó  $\text{SnCl}_4$  como catalizador. La conversión fue del 8 %, y la selectividad respecto a fenilmetilcarbonato fue del 85 %  
5 y respecto a fenilmetiléter del 15 %.

#### EJEMPLO 15

Se hizo reaccionar una mezcla de DEC/Fen/ $\text{UCl}_4$ , en una relación de 5/1/0,075, a 130°C durante 4 horas. Se obtuvo una conversión de fenol del 38 % y selectividades del 98 %  
10 respecto al FEC y del 2 % respecto al DEC.

#### EJEMPLO 16

Una mezcla de DEC/p-nitrofenol/ $\text{Ti}(\text{O}\emptyset)_4$  en la relación de 5/1/0,05 se hizo reaccionar a 130°C durante 4 horas.

Se obtuvo una conversión del p-nitrofenol del 10 % y  
15 una selectividad total respecto al p-nitrofenil-carbonato.

#### EJEMPLO 17

Se empleó un recipiente de 250 cc, sobre el que estaba dispuesta una columna de destilación con 20 platos y una cabeza divisora de líquido; en el mismo se cargaron, a 145°C,  
20 68 g de fenilacetato, 60 g de dietilcarbonato y 2 g de titanio fenato.

Mediante destilación de cabeza en continuo de etil acetato se obtuvieron, después de 4 horas de reacción, 68 % en moles de difenil carbonato y 30 % en moles de fenil-  
25 etil carbonato, con una selectividad global superior al 98 % y una conversión del fenil acetato del 95 %.

#### EJEMPLO 18

En el aparato arriba descrito se cargaron, a 145°C,

74 g de fenol acetato y, gradualmente, 90 g de dimetil carbonato y 1 g de titanio tetrametóxido. Destilándose en continuo el metil acetato, se obtuvieron después de 4 horas un 80 % en moles de difenil carbonato y un 18 % en moles de fenil metil carbonato, con una selectividad superior al 98 % y una conversión del metil acetato del 97 %.

#### EJEMPLO 19

En el mismo aparato descrito en el Ejemplo 17 se cargaron, a 150°C, 68 g de fenil acetato, 80 g de fenil metil carbonato y 25 cc de n-heptano con 1,5 g de aluminio etilato.

El metil acetato se destiló en continuo y, después de 4 horas, se obtuvo un 90 % de conversión de los reactivos, con un 98 % de selectividad respecto a difenil carbonato.

#### 15 EJEMPLO 20

A 140-150°C se añadieron al aparato arriba descrito 150 g de bisfenol A bis acetato y 3 cc de titanio tetraisopropilato, adicionándose luego gradualmente 130 cc de dietilcarbonato y destilándose en continuo etil acetato del sistema.

Después de 10 horas se obtuvo una conversión completa del bisfenol acetato al bisfenol A - bis etil carbonato.

#### EJEMPLO 21

En el mismo aparato arriba descrito se cargaron 150 g de bisfenol A bisacetato y 3 g de aluminio tetraisopropilato, a 150-170°C, y a esta mezcla se adicionaron gradualmente 110 cc de dimetil carbonato, destilándose en continuo metil acetato.

Después de 8 horas se obtuvo una conversión completa a bisfenol bis metil carbonato.

#### EJEMPLO 22

190 g de bisfenol A bis-acetato y 2,5 g de  
5  $Ti(O\text{-iso } C_3H_7)_4$  se cargaron en un recipiente de 250 cc, sobre el cual estaba montada una columna de destilación de 30 platos dotada de una cabeza divisora de líquido. La mezcla se calentó a 150-170°C y luego se añadieron gradualmente 160 cc de dimetil carbonato. Simultáneamente se destiló el  
10 metil acetato formado. Al término de la reacción se sometió el sistema a vacío y la temperatura se elevó a 270°C.

El dimetilcarbonato, destilado durante la reacción, se recuperó mediante un colector frío. Después de 4 horas se obtuvo un polímero con un peso molecular medio igual a  
15 17.000 y una estructura idéntica a la de los policarbonatos aromáticos comerciales.

#### EJEMPLOS 23-24

Se efectuaron dos ensayos de acuerdo con las formalidades del ejemplo precedente. Las cantidades de los compues-  
20 tos empleados y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla.

Alquil carbonato	Catalizador	Bisfenol acetato	Peso molecular del polímero
dietilcarbonato 150 cm <sup>3</sup>	$Ti(O\emptyset)_4$ 2,5 g	150 g	14.000
25 dimetilcarbonato 150 cm <sup>3</sup>	$Al(\emptyset\text{-sec butil})_3$ 3 g	150 g	5.600

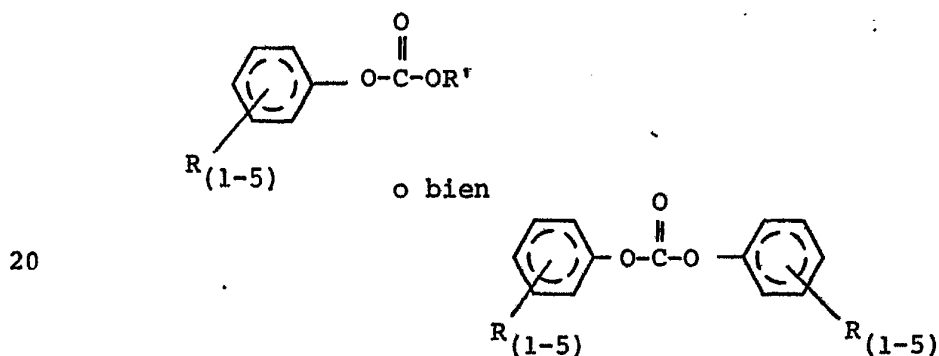
---

N O T A:

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a las descritas en las Solicitudes de Patentes Nº 24392 A/74, Nº 20191 A/75 y Nº 22472 A/75, depositadas en Italia en 25 de Junio de 1974, en 12 de Febrero de 1975 y en 18 de Abril de 1975, respectivamente, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento para la preparación de carbonatos aromáticos, particularmente de la fórmula



25 donde R' es un grupo alquilo y R es un sustituyente seleccionado de entre los grupos alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi y -NO<sub>2</sub>, caracterizado porque se hacen reaccionar los respectivos fenoles o acil ésteres de los mismos con carbonatos alquilos así como cíclicos o aril-alquilos.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un catalizador seleccionado de entre ácidos de Lewis y compuestos metálicos o de metales de transición que los generan.

5 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque el catalizador se elige particularmente de entre  $AlX_3$ ,  $UX_4$ ,  $TiX_3$ ,  $TiX_4$ ,  $VOX_3$ ,  $VX_5$ ,  $ZnX_2$ ,  $FeX_3$ , y  $SnX_4$ , donde X es halógeno, alcoxi, ariloxi o acetoxi.

10 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 25 y 350°C, preferiblemente entre 80 y 250°C.

15 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una presión comprendida entre 0,1 y 100 ata, preferiblemente entre 1 y 25 ata.

20 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza en una proporción molar entre el compuesto fenólico y carbonato alquilo comprendida entre 100:1 y 1:100, preferiblemente entre 5:1 y 1:10.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza en fase líquida.

25 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a continuación de la reacción entre el compuesto fenólico y carbonatos alquilos se efectúa la extracción de carbonatos alquilos.

9<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBONATOS  
AROMATICOS,

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una  
5 sola cara.

BARCELONA, 25 de Junio de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ GARCIA Y MADRIGAL  
P.P. (Ingeniero de Química)

