



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 423**

51 Int. Cl.:
C07C 67/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08854240 .2**

96 Fecha de presentación : **25.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2215045**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Método para preparar una corriente de fenol sustituido con éster purificado.**

30 Prioridad: **30.11.2007 US 948063**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

73 Titular/es: **SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.**
Plasticslaan 1
4612PX Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Belfadhel, Hatem;**
Bouwens, Stephan y
Oyevaar, Martin

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 423 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

Método para preparar una corriente de fenol sustituido con éster purificado

Antecedentes

5 Los carbonatos de diario sustituidos con ésteres como el carbonato bismetilsalicílico (BMSC) se ha demostrado que son materiales de partida útiles en la preparación de policarbonatos a través de la reacción en estado fundido de un carbonato de diarilo con compuestos dihidroxilados. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.323.668, en la que se mostró que las velocidades de polimerización de BMSC con bisfenol A eran superiores a las correspondientes velocidades de polimerización de bisfenol A con un carbonato de diarilo sin sustituir, como carbonato de difenilo. El producto de policarbonato formado usando carbonatos sustituidos con ésteres, como
10 BMSC, contiene cantidades elevadas de subproductos de reacción como fenoles sustituidos con ésteres (por ejemplo, salicilato de metilo (MS)) entre otros, que a menudo son separados antes de conseguir un producto de policarbonato acabado. Con el fin de conseguir eficacias elevadas y de disminuir las cantidades de subproductos residuales inestables generados por las instalaciones de producción de policarbonatos sería deseable encontrar un uso para los subproductos separados. La presente invención proporciona un método para purificar la corriente de subproductos y preparar carbonatos de diario sustituidos con ésteres usando el fenol subproducto de fenol sustituido
15 con éster.

Sumario de la invención

En una realización, la presente invención proporciona un método para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado a partir de una corriente de subproductos de reacción de transesterificación en estado fundido,
20 comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

(a) obtener, a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,

25 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio o ambos es un grupo dimetilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende un trialquil-fosfina, una trialquil-amina o ambas,

(b) tratar la corriente de subproductos para separar fenol sustituido con éster y el producto de degradación del catalizador a partir del carbonato de diarilo sustituido con éster residual y el catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y
30

(c) tratar la corriente de reciclado de componentes ligeros para reducir la concentración de producto de degradación del catalizador,
35

produciendo así una corriente de fenol sustituido con éster purificado.

En otra realización, la presente invención proporciona un método para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado a partir de una corriente de subproductos de una reacción de transesterificación en estado fundido,
comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

(a) obtener a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,
40

45 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, es un grupo metilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende una trialquil-fosfina, una trialquil-amina, o ambas,

(b) introducir la corriente de subproductos en una primera columna de rectificación que funciona bajo condiciones que separen el fenol sustituido con éster y el producto de degradación del catalizador del carbonato de diarilo sustituido con éster residual y el catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende un fenol sustituido con éster y un producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de
50

diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y

5 (c) introducir la corriente de reciclado de componentes ligeros en una segunda columna de rectificación que funciona bajo condiciones que separen el producto de degradación del catalizador del fenol sustituido con éster, creando así una corriente de productos de degradación del catalizador y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene presente menos de 1,00 ppm de producto de degradación del catalizador.

En una realización adicional, la presente invención proporciona un método para producir un carbonato de diarilo sustituido con éster a partir de una corriente de fenol sustituido con éster purificado de una corriente de subproducto de una reacción de transesterificación en estado fundido, comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

10 (a) obtener a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster residual, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,

15 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, es un grupo metilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende una trialquil-fosfina, una trialquil-amina, o ambas,

20 (b) introducir la corriente de subproductos en una primera columna de rectificación que funciona bajo condiciones para separar fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador de carbonato de diarilo sustituido con éster y catalizador de transesterificación en estado fundido, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual,

25 (c) introducir la corriente de reciclado de componentes ligeros en una segunda columna de rectificación que funciona bajo condiciones para separar producto de degradación del catalizador de fenol sustituido con éster, creando así un producto de degradación del catalizador y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene presente menos de 1,00 ppm de producto de degradación del catalizador, y

(d) poner en contacto la corriente de fenol sustituido con éster con fosgeno bajo condiciones suficientes para formar carbonato de diarilo sustituido con éster

formando así carbonato de diarilo sustituido con éster.

30 Descripción de los dibujos:

Las Figs. 1-3 y 5 son diagramas de bloques que muestran diseños de separación de la sección de los ejemplos.

Las Fig. 4 y 6 son representaciones gráficas de resultados de la sección de los ejemplo.

Descripción detallada

35 La producción en estado fundido de policarbonato, o de oligómeros de policarbonatos, usando un carbonato de diarilo sustituido con éster, da lugar a diversos subproductos que incluyen fenoles sustituidos con ésteres. Con el fin de conseguir eficacias elevadas de la instalación, es deseable que estos subproductos sean reciclados para formar o volver a formar, carbonatos de diarilo sustituidos con ésteres que sean adecuados para ser usados o ser reutilizados, en la instalación de producción en estados fundido. Esta consideración tiene la ventaja de reducir la cantidad de residuo de subproducto generado durante la producción del policarbonato, al mismo tiempo que se facilita la corriente y se reducen los costes involucrados en las instalaciones de producción de policarbonato en estado fundido.

40 La producción de carbonatos de diario sustituidos con ésteres usando fenoles sustituidos con ésteres se consigue preferentemente en presencia de un catalizador de etil-amina o etil-fosfina, por ejemplo, trietil-amina o trietil-fosfina. Sería de esperar que una trialquil-amina o trialquil-fosfina, de cuyo producto de degradación al menos uno de los grupos alquilo son un grupo metilo, ayudarían, o al menos no obstaculizarían, el favorecimiento de esta reacción. Sin embargo, se ha encontrado que los productos de degradación de catalizadores de trialquil-amina y trialquil-fosfina que tienen al menos un grupo metilo (por ejemplo, trimetil-amina, dimetiletil-amina, dietilmetil-amina, trimetil-fosfina, dimetiletil-fosfina y/o dietilmetil-fosfina), si están presentes en un fenol sustituido con éster, conducen a una escasa conversión en este carbonato de diarilo sustituido con éster, requiriendo así el uso de fosgeno en exceso para alcanzar conversiones superiores.

Además de ello, en las corrientes de reciclado procedentes de las reacciones de polimerización para formar

policarbonato, pueden estar presentes composiciones de monómeros dihidroxilados residuales y sus productos de degradación. Se ha encontrado que estos compuestos conducen también a una escasa conversión del fenol sustituido con éster en carbonato de diarilo sustituido con éster.

5 Como se detalla en la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 11/421.359, presentada el 31 de mayo de 2006, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva a todos los efectos, con el fin de conseguir una conversión elevada de fenoles sustituidos con ésteres reciclados en carbonatos de diario sustituidos con ésteres, sin usar cantidades excesivas de fosfeno, se ha encontrado que el nivel de productos de degradación del catalizador (trialquil-aminas y trialquil-fosfinas, que tienen al menos un grupo metilo) debe ser reducido en la corriente de fenol sustituido con éster del subproducto del reciclado antes de la reacción de formación del carbonato de diarilo sustituido con éster. Además de ello, si están presentes compuestos de monómeros dihidroxilados residuales y/o sus productos de degradación, deben ser separados también. Se ha encontrado ahora que ciertos procedimientos para la purificación de la corriente de reciclado conducen realmente a la formación de producto de degradación del catalizador adicional otros subproductos que no son deseables en la corriente de fenol sustituido con éster purificado. La presente invención proporciona una solución para este problema que incluye un método de separación de múltiples fases para la purificación de la corriente de reciclado. Este procedimiento separa catalizador de transesterificación en estado fundido residual y otras impurezas de elevado punto de ebullición (como compuestos de monómeros dihidroxilados residuales) en una primera etapa antes del posterior refinamiento de la corriente.

20 En una realización preferida, este método de separación/purificación de múltiples fases se realiza usando una primera y una segunda columnas de rectificación. La primera columna de rectificación funciona bajo condiciones que producen una corriente de materiales ligeros en la parte superior que comprende producto de degradación del catalizador y fenol sustituido con éster y una corriente de productos pesados en la parte inferior que comprende catalizador residual y carbonato de diarilo sustituido con éster residual. La corriente de componentes ligeros es posteriormente introducida en la segunda columna de rectificación que funciona bajo condiciones que reducen la concentración del producto de degradación del catalizador en la corriente de componentes ligeros para producir el producto de fenol sustituido con éster purificado.

30 El método de la presente invención tiene la ventaja sobre otros procedimientos de que el catalizador sin reaccionar y otros componentes pesados (como monómeros dihidroxilados sin reaccionar) son separados de la corriente de reciclado en una primera fase de separación. Esto reduce e incluso puede eliminar la posibilidad de generar producto de degradación del catalizador adicional y otros subproductos (por ejemplo, productos de degradación de monómeros dihidroxilados como fenol) en fases posteriores de separación. Los métodos de la presente invención son preferidos sobre un procedimiento en el que el producto de degradación del catalizador y otros subproductos ligeros e impurezas ligeras son separados de la corriente de reciclado en una primera etapa, dejando la separación de catalizador de transesterificación en estado fundido residual y otros componentes pesados de la corriente de reciclado para una etapa posterior en la que pueden ser generados producto de degradación del catalizador adicional y otras impurezas y subproductos ligeros.

40 La presente invención puede ser comprendida más fácilmente haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención y los ejemplos incluidos en las mismas. En la memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a un cierto número de términos que deben ser definidos para tener los siguientes significados:

Las formas singulares de los artículos “uno”, “una”, y “el” o “la” incluyen sus correspondientes plurales salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

45 “Policarbonato” se refiere a policarbonatos que incorporan unidades repetidas derivadas de al menos un compuesto aromático dihidroxilado e incluye co-poliéster carbonatos, por ejemplo, un policarbonato que comprende unidades repetidas derivadas de resorcinol, bisfenol A y ácido dodecanodioico. Nada de la descripción y las reivindicaciones de esta solicitud debe ser tomado como una limitación del policarbonato hasta solamente un residuo dihidroxilado, salvo que el contexto sea expresamente limitante. Por tanto, la solicitud abarca co-policarbonatos con residuos de 2, 3, 4 o más tipos de compuestos dihidroxilados.

50 “corriente de reciclado” y “corriente de subproductos”, se usan en la presente memoria descriptiva para describir una corriente de subproductos procedentes de una reacción de transesterificación en estado fundido para formar policarbonato. La corriente de reciclado tendrá subproductos de reacción de fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador. La corriente de reciclado tendrá también componentes residuales sin reaccionar de la reacción de transesterificación en estado fundido que incluyen carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual. En una realización, la corriente de reciclado comprenderá adicionalmente compuestos dihidroxilados sin reaccionar y residuales, o monómeros de la reacción de transesterificación en estado fundido.

55 “Producto de degradación del catalizador” se refiere a la trialquil-(amina o fosfina) que puede ser producida a partir de una reacción en la que se usa hidróxido de tetraalquil-(amonio o fosfonio) como catalizador. El hidróxido de

tetraalquil-(amonio o fosfonio) usado como catalizador tiene un grupo metilo para al menos uno de sus grupos alquilo. El producto de degradación del catalizador de trialquil-(amina o fosfina) resultante puede tener también un grupo metilo para al menos uno de sus grupos alquilo.

5 Los valores numéricos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones de esta solicitud reflejan valores medios. Además de ello, los valores numéricos se debe entender que incluyen valores numéricos que son iguales cuando se reducen al mismo número de cifras y valores numéricos significativos que difieren el valor establecido en menos del error experimental de la técnica de medición usada en la presente solicitud para determinar el valor.

10 La solicitud de patente de EE.UU. nº 2006/0025622, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva, expone diversas técnicas usadas para producir carbonatos de diario sustituidos con ésteres a partir de fenoles sustituidos con ésteres. Como se describe en esa publicación y en lo que antecede, un método preferido para producir carbonatos de diario sustituidos con ésteres a partir de fenoles sustituidos con ésteres comprende la etapa de poner en contacto fenol sustituido con éster con fosgeno en presencia de un catalizador de amina terciaria, un catalizador de transferencia de fases o ambos. Estos catalizadores se ha encontrado que aceleran la formación de producto de carbonato de diario sustituido con éster y que actúan para minimizar la presencia del cloroformiato de fenilo sustituido con éster intermedio en el producto. Los catalizadores de transferencia de fases adecuados están ampliamente disponibles e incluyen sales de amonio cuaternario de aminas alifáticas, sales de amonio cuaternario de aminas aromáticas, sales de fosfonio cuaternario, sales de sulfonio, poliéteres y similares. La cantidad de catalizador de transferencia de fases empleado está normalmente en un intervalo entre 0,1 y 2 por ciento en moles de catalizador y, preferentemente, entre 0,25 y 1,0 por ciento en moles de catalizador por mol de fenol sustituido con éster empleado. En otra realización de la presente invención, se incluye una amina terciaria como un catalizador para la formación de carbonatos de dialquilo sustituidos con ésteres. La amina terciaria preferida usada como catalizador de la presente invención es trietil-amina. La cantidad de catalizador de amina terciaria empleada está normalmente en un intervalo entre 0,01 y 1,00, por ejemplo, entre 0,01 y 0,09 por ciento en moles de catalizador basado en el número de moles de fenol sustituido con éster empleado en la mezcla de reacción.

Los procedimientos preferidos para la formación del policarbonato u oligómeros de policarbonato, usando carbonatos de diario sustituidos con ésteres como fuente de carbonato, se describen en las publicaciones de solicitudes de patentes de EE.UU. nº 2005/0234211 y 2006/0069228, que se incorporan ambas como referencia a la presente memoria descriptiva. En estas descripciones se explica que los carbonatos de diario no sustituidos con ésteres, como DPC, pueden ser sustituidos con carbonatos de diario sustituidos con ésteres, como BMSC, para aumentar las velocidades de las reacciones de polimerización. Adicionalmente, en estas descripciones, se explica que a menudo es preferido que la reacción del carbonato de diario sustituido con éster con una composición dihidroxilada sea catalizada mediante un catalizador como hidróxidos de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario. Estos hidróxidos sirven para favorecer la reacción de transesterificación entre la fuente de carbonato y las terminaciones de hidroxilo libres de las composiciones dihidroxiladas. Por razones de estabilidad térmica, coste y disponibilidad comercial, entre otras, los ejemplos preferidos de estos compuestos son hidróxido de tetrametil-amonio e hidróxido de tetrametil-fosfonio. A medida que se produce la reacción de transesterificación en estado fundido, se consumen los componentes de la reacción y las terminaciones de hidroxilos libres de los monómeros dihidroxilados se unen para formar el policarbonato. Tras el consumo del carbonato de diario sustituido con éster, se produce un subproducto de fenol sustituido con éster. Además de ello, tras el consumo de los catalizadores, se produce un subproducto de degradación del catalizador que comprende una trialquil-amina (por ejemplo, trimetil-amina) una trialquil-fosfina (por ejemplo, trimetil-fosfina) o ambas. Finalmente, tras el consumo de las composiciones de monómeros dihidroxilados, se puede producir un subproducto de reacción que incluye un compuesto fenólico no sustituido con éster como fenol o resorcinol, entre otros. Estos subproductos son separados en forma de una corriente de fenol sustituido con éster en bruto que es sometida a los métodos de la presente invención para producir una corriente purificada de producto sustituido con éster.

Métodos para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado

Los métodos de la presente invención separan catalizador de transesterificación en estado fundido residual sin reaccionar y otros componentes pesados como monómeros dihidroxilados sin reaccionar residuales de la corriente de reciclado antes de separar los componentes ligeros como el producto de degradación del catalizador. Esto asegura que el producto de degradación del catalizador adicional y otros subproductos ligeros de la reacción en estado fundido no son generados durante fases posteriores de purificación de la corriente de reciclado.

En una primera realización, la presente invención proporciona un método para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado a partir de una corriente de subproductos de reacción de transesterificación en estado fundido, comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

(a) obtener a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diario sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,

en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, es un grupo metilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende una trialquil-fosfina, una trialquil-amina, o ambas,

5 (b) tratar la corriente de subproductos para separar fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador de carbonato de diarilo sustituido con éster y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y

10 (c) tratar la corriente de reciclado de componentes ligeros reducir la concentración de producto de degradación del catalizador, produciendo así una corriente de fenol sustituido con éster purificado.

La etapa de obtener una corriente de subproductos a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido se realiza separando subproductos de la reacción de una reacción de polimerización en estado fundido para formar policarbonato. Como se indicó anteriormente, en reacciones de transesterificación en estado fundido para formar policarbonato, se prepara normalmente una mezcla de reacción que contiene un carbonato de diarilo sustituido con éster, un compuesto de monómero dihidroxilado y un catalizador de transesterificación. Esta mezcla de reacción se introduce en un sistema de reactor de polimerización en estado fundido que funciona bajo condiciones de polimerización en estado fundido. A medida que tiene lugar la reacción en estado fundido para unir las terminaciones de hidroxilos libres de los compuestos dihidroxilados, se consume el carbonato de diarilo sustituido con éster y se produce un subproducto de fenol sustituido con éster. Para conducir la reacción hacia su compleción, este fenol sustituido con éster es separado, normalmente bajo vacío en forma de vapor, del sistema de reacción de polimerización en estado fundido. Se ha encontrado que, junto con el subproducto de fenol sustituido con éster, pueden ser separados también el producto de degradación del catalizador de transesterificación en estado fundido y el subproducto monómero dihidroxilado, como el compuesto fenólico no sustituido con éster. Adicionalmente, la corriente de reciclado puede comprender también cualquiera o la totalidad de los siguientes reactantes residuales sin reaccionar que incluyen carbonato de diarilo sustituido con éster residual, compuesto de monómeros dihidroxilados residuales y catalizadores de transesterificación en estado fundido residuales.

La primera etapa de tratamiento para producir una corriente de reciclado de componentes ligeros y una corriente de reciclado de componentes pesados no está particularmente limitada más que en cuanto que la corriente de reciclado de componentes ligeros comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y la corriente de reciclado de componentes pesados comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual. En una realización preferida, la corriente de reciclado de componentes ligeros comprenderá menos de 5,00 ppm de catalizador residual, más preferentemente menos de 1,00 ppm de catalizador residual y, lo más preferentemente menos de 0,10 ppm de catalizador residual. La primera etapa de tratamiento se puede realizar mediante métodos de separación conocidos.

A un nivel de catalizador residual por encima de 1,00 ppm en la corriente de reciclado de componentes ligeros, la segunda etapa de destilación probablemente necesitará un tiempo de residencia reducido y una baja temperatura (por ejemplo, menos de 125°C) lo que significa una presión baja (por ejemplo, menos de 50 m/bar) para separar el fenol sustituido con éster antes de que se degrade el catalizador residual (por ejemplo, DMAH), o un tiempo de residencia prolongado y una temperatura elevada (por ejemplo, mayor que 140°C) hasta que se degrade el TMAH y el TMA tenga tiempo para evaporarse y ser aislado del fenol sustituido con éster. Esta última opción es similar a una combinación de una reacción de degradación y una operación de desvolatilización.

La concentración máxima aceptable de catalizador residual en la corriente de componentes ligeros es específica de la instalación. En algunos casos, una concentración de catalizador residual (TMAH) de más de 1,00 en la corriente de componentes ligeros de la primera etapa de tratamiento podría generar problemas posteriores de reactividad. La concentración de catalizador residual más preferida cuando el catalizador es TMAH es de menos de 1,00 ppm y, más preferentemente, menos de 0,10 en los componentes ligeros de la primera etapa de tratamiento. El nivel más preferido aseguraría una producción mínima de TMA en las etapas posteriores de refinamiento y en el producto final, incluso aunque se degrade posteriormente la totalidad del TMAH.

50 En otra realización, la corriente de reciclado de fenol sustituido con éster comprenderá adicionalmente un compuesto de monómero dihidroxilado residual y/o un producto de degradación del monómero dihidroxilado (por ejemplo, un compuesto fenólico no sustituido con éster como fenol). En esta realización, la primera etapa de tratamiento producirá una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado, si está presente en la corriente de subproductos, mientras que la corriente de reciclado de componentes pesados comprenderá adicionalmente compuesto de monómero dihidroxilado residual. En una realización preferida, la corriente de reciclado de componentes ligeros comprenderá menos de 200 ppm y, más preferentemente, menos de 100 ppm de compuesto de monómero dihidroxilado. La separación del compuesto de monómero dihidroxilado residual de la corriente de reciclado en la primera etapa de tratamiento asegura que el

producto de degradación del monómero dihidroxilado no se produce significativamente durante las etapas posteriores en el procedimiento de purificación.

5 La segunda etapa de tratamiento para tratar la corriente de reciclado de componentes ligeros para reducir la concentración de producto de degradación del catalizador es probable que no esté particularmente limitada. En una realización preferida, la etapa de tratamiento se produce de forma que esté presente menos de 1,00 ppm, más preferentemente menos de 0,75 ppm, por ejemplo, menos de 0,50 ppm, menos de 0,25 ppm y, lo más preferentemente, menos de 0,10 ppm de producto de degradación de catalizador en la corriente de fenol sustituido con éster purificado.

10 En la realización anteriormente descrita, en la que la corriente de reciclado de fenol sustituido con éster comprende adicionalmente compuesto de monómero dihidroxilado residual y/o producto de degradación de monómero dihidroxilado, la segunda etapa de tratamiento se producirá de forma que esté presente menos de 200 ppm, más preferentemente menos de 100 ppm y, lo más preferentemente, menos de 50 ppm del producto de degradación del monómero dihidroxilado en la corriente de producto de fenol sustituido con éster purificado.

15 El compuesto de monómero dihidroxilado usado para producir policarbonato no está particularmente limitado. Véase lo que antecede. El producto de degradación del monómero dihidroxilado depende del monómero dihidroxilado usado en la producción de policarbonato. En una realización de la presente invención, el compuesto de monómero dihidroxilado comprende un bisfenol y el producto de degradación monómero dihidroxilado comprende un compuesto fenólico no sustituido con éster. Ejemplos no limitantes del compuesto fenólico no sustituido con éster incluyen componentes aromáticos como fenol y otros. En esta realización, la segunda etapa de tratamiento se produce de forma que estén presentes menos de 100 ppm del compuesto fenólico no sustituido con éster en la corriente de producto reciclado de fenol sustituido con éster.

20 La reacción para formar el carbonato de diarilo sustituido con éster requerirá generalmente fosgeno en exceso superior cuando el TMA es de más de 0,10 ppm. Como se detalla en la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 11/421,359, presentada el 31 de mayo de 2006, anteriormente expuesta, sin un fosgeno en exceso se observó una conversión de más de 3% cuando se usó fenol sustituido con éster con 0,25 ppm de TMA. En el presente caso y considerando la eficacia del procedimiento, la concentración de producto de degradación del catalizador (por ejemplo, TMA) en la corriente de producto final es preferentemente de menos de 0,20 ppm y, lo más preferentemente, menos de 0,10 ppm.

30 Como las trialkil-aminas y fosfinas son solubles en agua, se ha encontrado que la corriente de reciclado de componentes ligeros puede ser lavada con agua en un sistema extractor de agua para reducir la concentración del producto de degradación del catalizador. Se ha encontrado también que el lavado con ácidos de la corriente de fenol sustituido con éster de reciclado de componentes ligeros es un método adecuado para extraer el producto de degradación del catalizador. En una realización adicional, la concentración del producto de degradación del catalizador puede ser reducida diluyendo la corriente de reciclado de componentes ligeros con una corriente de fenol sustituido con éster que contiene menos producto de degradación del catalizador que la corriente de reciclado de componentes ligeros, por ejemplo, una corriente de fenol sustituido con éster puro.

35 Sin embargo, se ha encontrado en la presente invención que es preferido que la primera y segunda etapas de tratamiento se produzcan a través del uso de al menos dos columnas de rectificación: en esta realización preferida, la presente invención proporciona un método para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado a partir de una corriente de subproductos de reacción de transesterificación en estado fundido, comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

(a) obtener a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,

45 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalkil-fosfonio, un hidróxido de tetraalkil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalkil-fosfonio, el hidróxido de tetraalkil-amonio, o ambos, es un grupo metilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende una trialkil-fosfina, una trialkil-amina, o ambas,

50 (b) introducir la corriente de subproductos en una primera columna de rectificación que funciona bajo condiciones que separen fenol sustituido con éster y el producto de degradación del catalizador del carbonato de diarilo sustituido con éster residual y el catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y

55 (c) introducir la corriente de reciclado de componentes ligeros en una segunda columna de rectificación que funciona

bajo condiciones para separar producto de degradación del catalizador del fenol sustituido con éster, creando así una corriente de productos de degradación del catalizador, y una corriente de fenol sustituido con éster purificado que en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene presente menos de 1,00 ppm de producto de degradación del catalizador.

- 5 La primera columna de rectificación se hace funcionar bajo condiciones suficientes para separar fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador de carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual. En esta primera columna de rectificación, se produce una primera corriente de reciclado de componentes ligeros en la parte superior que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador. Además, se produce un producto pesado en la parte inferior que
10 comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual.

Dependiendo, entre otras cosas, del número de fases de la columna, (es decir, bandejas separación), la fase de entrada de alimentación, velocidades de flujos de materiales, las presiones y temperaturas de funcionamiento de la columna y la producción inicial de la corriente de subproductos, las composiciones de la corriente de reciclado de componentes ligeros de la parte superior y la corriente de reciclado de componentes pesados de la parte inferior
15 variarán. Por tanto, en algunas realizaciones, la corriente de reciclado de componentes ligeros de la parte superior comprende adicionalmente catalizador de transesterificación en estado fundido residual. En esta realización, es preferido que la primera columna de rectificación se haga funcionar bajo condiciones suficientes para producir una corriente de reciclado de componentes ligeros en la parte superior que comprende menos de 5,00 ppm de catalizador residual, más preferentemente menos de 1,0 ppm de catalizador residual, y, lo más preferentemente,
20 menos de 0,10 ppm de catalizador residual.

La segunda columna de rectificación se hace funcionar bajo condiciones suficientes para separar producto de degradación del catalizador del fenol sustituido con éster. En esta segunda columna de rectificación, se produce una corriente de productos de degradación de catalizador que se reivindica en un producto de componentes ligeros de la parte superior y se produce una corriente de fenol sustituido con éster purificado que se reivindica como un producto
25 pesado de la parte inferior. Como con la primera columna de rectificación, la corriente de fenol sustituido con éster purificado reivindicado en la parte inferior de la columna puede comprender adicionalmente una cantidad residual de producto de degradación del catalizador dependiendo, entre otras cosas, del número de bandejas de la columna, la fase de entrada de la alimentación, velocidades de los flujos de materiales, las presiones y temperaturas de funcionamiento de la columna y la producción inicial de la corriente de reciclado de componentes ligeros procedente de la primera columna. En este caso, es preferido que la segunda columna de rectificación funcione bajo condiciones suficientes para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado que comprenda menos de 1,00 ppm, más preferentemente menos de 0,75 ppm, por ejemplo, menos de 0,50 ppm, menos de 0,25 ppm y, lo más preferentemente menos de 0,10 ppm de producto de degradación del catalizador que esté presente en el
30 producto de la corriente de fenol sustituido con éster purificado.

Cuando la corriente de subproductos comprende adicionalmente un compuesto de monómero dihidroxilado residual y/o un producto de degradación del monómero dehidroxilado, la etapa (b) se realiza para crear una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende adicionalmente compuesto de
40 monómero dihidroxilado residual, y la etapa (c) se realiza para producir una corriente de productos de degradación del catalizador que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene menos de 1,0 ppm de producto de degradación del catalizador presente y menos de 200 ppm, más preferentemente menos de 100 ppm de producto de degradación del monómero dihidroxilado presente.

45 En una realización adicional, los métodos de la presente invención pueden comprender adicionalmente una tercera etapa de tratamiento de introducir la corriente de fenol sustituido con éster purificado en un separador de fase única. En esta realización, la corriente sustituida con éster purificada puede ser adicionalmente tratada para separar producto de degradación del catalizador restante y/o otras estructuras coloreadas que pueden estar presentes o para purificar adicionalmente la corriente de productos. Los separadores de fase única no están particularmente limitados e incluyen, para un ejemplo no limitativo un evaporador de formación de películas líquidas, un depósito
50 separador de líquido o un condensador interno que está acoplado a una corriente de producto de extracción lateral que está dispuesta en la segunda columna de rectificación por encima de la caldera.

En una realización preferida, las etapas de tratamiento sirven también para separar estructuras coloreadas y/o productos que son capaces de generar color. Ejemplos no limitativos de compuestos capaces de generar color y estructuras coloreadas incluyen hidroquinona, metil-hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona, metil-benzoquinona, así como un cierto número de componentes desconocidos que son un resultado de una reacción de degradación de uno o más de los subproductos presentes.
55

En esta realización preferida, la primera y segunda etapas de tratamiento o la primera, segunda y tercera etapas de tratamiento se realizan para producir una corriente de fenol sustituido con éster que tenga un color APHA de menos

de 50 Hazen, preferentemente menos de 25 Hazen y más preferentemente menos de 15 Hazen.

Usos del fenol sustituido con éster purificado y un método para producir un carbonato de diarilo sustituido con éster purificado.

5 Los usos para la corriente de fenol sustituido con éster purificado producido mediante los métodos de la presente invención no están particularmente limitados. En una primera realización, la corriente de fenol sustituido con éster purificado se usará como un precursor en la preparación de carbonato de diarilo sustituido con éster. El método para producir el carbonato de diarilo sustituido con éster a partir de la corriente de fenol sustituido con éster purificado, análogamente no está particularmente limitado y se puede realizar a través de métodos conocidos, por ejemplo, los descritos con anterioridad. En un método típico, el fenol sustituido con éster se pondrá en contacto con fosgeno, preferentemente en presencia de un catalizador como trietil-amina, para producir el carbonato de diarilo sustituido con éster. Por tanto, en una realización adicional, la presente invención proporciona un método para producir un carbonato de diarilo sustituido con éster a partir de una corriente de fenol sustituido con éster purificado procedente de una corriente de subproductos de una reacción de transesterificación en estado fundido, comprendiendo el método las etapas secuenciales de:

15 (a) obtener a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,

20 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, es un grupo metilo, y

en que el producto de degradación del catalizador comprende una trialquil-fosfina, una trialquil-amina, o ambas,

25 (b) introducir la corriente de subproductos en una primera columna de rectificación que funciona bajo condiciones para separar fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador de carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y

30 (c) introducir la corriente de reciclado de componentes ligeros en una segunda columna de rectificación que funciona bajo condiciones para separar producto de degradación del catalizador de fenol sustituido con éster, creando así una corriente de productos de degradación del catalizador, y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene menos de 1,00 ppm de producto de degradación del catalizador presente,

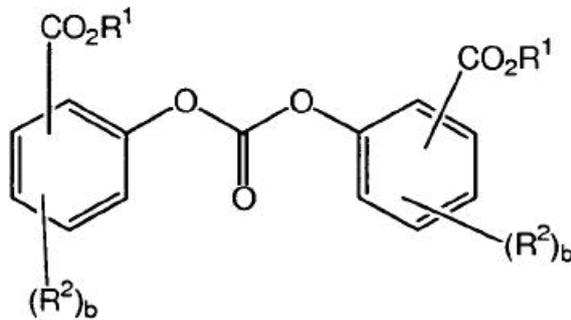
(d) poner en contacto la corriente de fenol sustituido con éster con fosgeno bajo condiciones suficientes para formar carbonato de diarilo sustituido con éster,

35 formando así carbonato de diarilo sustituido con éster.

40 Los usos para el carbonato de diarilo sustituido con éster producido mediante los métodos de la presente invención no están particularmente limitados. En una realización preferida, el carbonato de diarilo sustituido con éster se usará como una fuente de carbonato en la producción en estado fundido de policarbonato, como se describe en las referencias anteriormente citadas. Por ejemplo, la presente invención proporciona un método mejorado para preparar policarbonato usando una fuente de carbonato que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster preparado haciendo reaccionar fosgeno con una corriente de fenol sustituido con éster purificado de los métodos anteriores.

El carbonato de diarilo sustituido con éster

45 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de carbonatos de diarilo sustituidos con ésteres que tienen la estructura (I) a partir de una corriente de reciclado de fenoles sustituidos con ésteres que tienen la estructura II



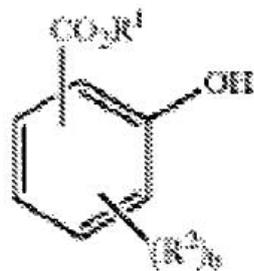
I.

en la que R^1 es independientemente en cada aparición un radical alquilo C_1-C_{20} , radical cicloalquilo C_4-C_{20} o radical aromático C_4-C_{20} ; R^2 es independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, grupo ciano, grupo nitro, radical alquilo C_1-C_{20} , radical cicloalquilo C_4-C_{20} , radical aromático C_4-C_{20} , radical alcoxi C_1-C_{20} , radical cicloalcoxi C_4-C_{20} , radical ariloxi C_4-C_{20} , radical alquiltio C_1-C_{20} , radical cicloalquiltio C_4-C_{20} , radical ariltio C_4-C_{20} , radical alquilsulfinilo C_1-C_{20} , radical cicloalquilsulfinilo C_4-C_{20} , radical arilsulfinilo C_4-C_{20} , radical alquilsulfonilo C_1-C_{20} , radical cicloalquilsulfonilo C_4-C_{20} , radical arilsulfonilo C_4-C_{20} , radical alcoxi C_1-C_{20} -carbonilo, radical cicloalcoxi C_4-C_{20} -carbonilo, radical ariloxi C_4-C_{20} -carbonilo, radical alquilamino C_2-C_{60} , radical cicloalquilamino C_6-C_{60} , radical arilamino C_5-C_{60} , radical alquilamino C_1-C_{40} -carbonilo, radical cicloalquilamino C_4-C_{40} -carbonilo, radical arilamino C_4-C_{40} -carbonilo o radical acilamino C_1-C_{20} ; y b es independientemente en cada aparición un número entero de 0-4.

Ejemplos de carbonatos de diarilo sustituidos con ésteres que pueden ser preparados usando el método de la presente invención incluyen salicil-carbonato de bis-metilo (es decir, BMSC) (número de registro CAS 82091-12-1), salicil-carbonato de bis-etilo, salicil-carbonato de bis-propilo, salicil-carbonato de bis-butilo, salicil-carbonato de bis-benceno, 4-clorosalicil-carbonato de bis-metilo y similares. Normalmente, el salicil-carbonato de bis-metilo es preferido para ser usado en la síntesis de policarbonatos en estado fundido debido a su inferior peso molecular y presión de vapor superior.

El fenol sustituido con éster

La corriente de reciclado de fenol sustituido con éster usada de acuerdo con la presente invención comprende al menos un compuesto seleccionado entre fenoles que tienen la estructura II



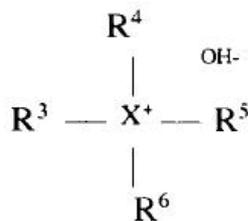
II

en la que R^1 , R^2 y b se definen como en la estructura I.

Ejemplos de fenoles sustituidos con ésteres que pueden servir como materiales de partida para el método de la presente invención incluyen salicilato de fenilo, salicilato de metilo (es decir, MS), salicilato de etilo, salicilato de propilo, salicilato de butilo, salicilato de bencilo, 4-cloro-salicilato de metilo y similares. Normalmente, el MS es un subproducto de reacciones de transesterificación que usan BMSC. Adicionalmente, el BMS es el fenol sustituido con éster preferido usado en la preparación de BMSF, como se describe en las patentes anteriormente citadas. Adicionalmente, el el BMS reciclado puede ser usado para formar BMSC según la presente invención.

Catalizadores de la reacción y sus productos de degradación

Como se detalló anteriormente, los catalizadores de polimerización preferidos usados en la producción en estado fundido de policarbonato incluyen hidróxidos de tetraalquil-amonio de hidróxidos de tetraalquil-fosonio que tienen la estructura III

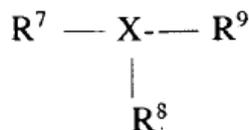


III

en la que R³-R⁶ representan grupos alquilo que tienen de 1 a 30, por ejemplo, 1 a 4 átomos de carbono de longitud; al menos uno de los grupos R³-R⁶ es un grupo -(CH₃); y X⁺ representa fósforo o nitrógeno.

5 Ejemplos adecuados y no limitativos de hidróxidos de tetraalquil-amonio e hidróxidos de tetraalquil-fosfonio que tienen la estructura III son hidróxido de tetrametil-fosfonio, hidróxido de dietildimetil-fosfonio, hidróxido de tetrametil-amonio e hidróxido de dietildimetil-amonio.

A medida que se produce la reacción, usando un catalizador de estructura III, se puede formar un producto de degradación del catalizador. El producto de degradación del catalizador, dependiendo del catalizador seleccionado tendrá la estructura IV



IV

10 en la que R⁷-R⁹ representan grupos alquilo que tienen de 1 a 30, por ejemplo, 1 a 4 átomos de carbono de longitud; y X- representa fósforo o nitrógeno. Cuando el catalizador que tiene la estructura III tiene un grupo -(CH₃), uno de los grupos R⁷-R⁹ puede ser un grupo -(CH₃). Cuando el catalizador que tiene la estructura III tiene al menos dos grupos -(CH₃), al menos uno de los grupos R⁷-R⁹ será un grupo -(CH₃). Por ejemplo, cuando el catalizador que tiene la estructura III es hidróxido de tetrametil-amonio (TMAH), el producto de degradación del catalizador, si está presente, comprende trimetil-amina (TMA). Si el catalizador que tiene la estructura IV es hidróxido de tetrametil-fosfonio, el producto de degradación del catalizador si está presente, comprende trimetil-fosfina. Si se usan hidróxido de tetrametil-(fosfonio y amonio) como catalizadores, pueden estar presentes ambas trimetil-(fosfina y amina) en el producto de degradación del catalizador.

20 En otra realización en la que el catalizador que tiene la estructura III es hidróxido de dietildimetil-fosfonio, el producto de degradación del catalizador, si está presente, comprende dietilmetil-fosfina, etildimetil-fosfina o una combinación de las mismas. Todavía, en una realización adicional en la que el catalizador que tiene la estructura III es un hidróxido de dietildimetil-amonio, el producto de degradación del catalizador, si está presente, comprende dietildimetil-amina, etildimetil-amina o una combinación de las mismas.

25 **Ejemplos**

Tras haber descrito la invención en detalle, se proporcionan los siguientes ejemplos. Los ejemplos no deben ser considerados como limitaciones del alcance de la invención, sino meramente como ilustrativos y representativos de la misma.

30 El color se midió a través de patrones APHA. El APHA es una escala de medición de colores tradicional adoptada por la entidad American Pharma Health Association. Los métodos ASTM normales proporcionan también esta medición, con el patrón de escala Pt.Cobalto 0-500. Según una propuesta hecha por A. Hazen en 1892, el color Pt-Co/Alfa-/Hazen usa una solución ácida de hexacloro-platinato (IV) de potasio y cloruro de cobalto (II). Las soluciones de referencia están diseñadas según su contenido de platino en mg/ml en el intervalo de 0-500. Las soluciones pueden ser obtenidas de proveedores comerciales.

35 Ejemplo 1-Ejemplo comparativo

(Destilación continua-separación de componentes ligeros seguida de separación de componentes pesados)

5 El procedimiento comúnmente usado para la purificación de una mezcla que comprende numerosos componentes ligeros y pesados debe proceder con la separación de componentes ligeros seguida de la separación de componentes pesados, mientras que el producto final se evaporará y seguidamente se condensará en la parte superior de la columna de separación de componentes pesados, para evitar la contaminación del producto final, por ejemplo, mediante metales o arrastre de residuos de componentes pesados. Un esquema de procedimiento para este ejemplo se puede encontrar en la figura 1. Las especificaciones típicas del fenol sustituido con éster en bruto y la especificación deseada del fenol sustituido con éster purificado deseado se pueden encontrar en la Tabla 2.

Etapa 1: separación de componentes ligeros

10 El MS es precalentado a 11°C con el fin de mejorar la separación en la columna de destilación. La corriente líquida es seguidamente alimentada a la primera columna de destilación (= 400 nm/ 11 NTS (NTS = número de fases teóricas) que incluye condensador y re-caldera) por encima de la segunda NTS. Una fracción de la mezcla de salicilato de metilo (MS) con elevado contenido de componentes ligeros es seguidamente evaporada bajo presión baja (64 mbares) antes de ser condensada. La relación de reflujo a destilado es 80 y un 98,4% de la alimentación es recogida de la parte inferior de la primera columna de destilación. La corriente de la parte superior tiene un color
15 amarillo y un elevado contenido de componentes ligeros, especialmente fenol y TMA. Sin embargo, la de la parte inferior tiene un elevado contenido de MS, y componentes pesados, especialmente salicilato de etilo (ETS), éster metoximetílico de ácido benzoico (MOB) y tiene solamente cantidades residuales de TMA (<10 ppb). La concentración de fenol en el producto de la parte inferior está por debajo del límite superior deseado de 100 ppm (Tabla 1). Las condiciones del procedimiento para esta columna de destilación se pueden encontrar en la Fig. 2. El
20 color de la alimentación es marrónáceo con un color APHA medido mayor que 305 Hazen. El producto destilado condensado es amarillo, mientras que el producto de la parte inferior es todavía ligeramente coloreado variando en el intervalo variando entre 69 y 140 Hazen.

Tabla 1: Composición de la etapa de separación de componentes ligeros de MS y equilibrio de pesos

		Alimentación		Destilado		Residuo 1		kg/h	% peso equilibrio
		Media	kg/h	Media	kg/h	Media	kg/h		
Salicilato de metilo (MS)	(%)	99,5	392,6	94,6	5,9	99,6	387,0		100
Trimetil-amina (TMA)	(ppm)	0,3	1E-04	36,0	2E-04	0,0	0E+00		204
Hidróxido de tetrametil-amonio (TMAH)	(ppm)	2,6	1E-03	0,0	0E+00	2,6	1E-03		102
Desconocidos totales	(ppm)	1165	0,5	2128	0,0	1272	0,5		110
Fenol (PhOH)	(ppm)	1596	0,6	84134	0,5	68	0,0		88
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	19	0,0	232	0,0	12	0,0		83
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	61	0,0	20	0,0	58	0,0		94
Resorcinol (RS)	(ppm)	0	0,0	0	0,0	0	0,0		
Ácido benzoico, éster 2-metiximético (MOB)	(ppm)	326	0,1	52	0,0	353	0,1		107
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0	0,0	0	0,0	0	0,0		
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	2054	0,8	279	0,0	2061	0,8		99
Carbamato de dietilo de MS	(ppm)	2	0,0	2	0,0	2	0,0		96
Para-cumil-fenol (PCP)	(ppm)	15	0,0	16	0,0	15	0,0		102

Tabla 2: Alimentación en bruto frente a especificaciones deseadas del producto MS en bruto

Componente	Esp. de MS reciclado							PM
	UOM	Min	Max	Esp. bajas	Esp. altas	Estructura		
MS (= Ácido benzoico, éster 2-hidroxi-metilico)	% p	96,4	99,8	99,9			152	
Color								
TMA (Trimetil-amina)	APHA	200	>700		25			
PhOH	ppm	0,2	0,5		0,1		59	
MeBQ	ppm	460	10400		100		94	
MeBQ	ppm	10	26		10		122	
HT	ppm	0	260		10		110	
RS	ppm	0	6		10		110	
MeHQ	ppm	0	150		10		124	
PCP	ppm	13	420		10		212	
BPA	ppm	0	33000		10		228	
MBSC	ppm	6	136		10		330	
Ácido benzoico, éster 2-hidroxi-etílico	ppm	0	68		100		166	
Salicilato de etilo								
Ácido benzoico, éster 2-hidroxi-, 3/4/5-metil, metílico	ppm	0	100		100		166	
MS Metilo, 3/4/5								
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	ppm	7	445		100		166	
Metil-carbonato de salicilato								
MS Carbonato de metilo	ppm	0	100		100		210	
Ácido 1,5-bencenodicarboxílico, éster 2-hidroxi-dimetílico	ppm	0	100		100		210	
MS Salicilato de metilo								
Otras impurezas	ppm	100	700		300			

Etapa 2: Separación de componentes pesados

El producto de la parte inferior de la primera etapa seguidamente es precalentado a 110°C con el fin de mejorar la separación en la segunda columna de destilación y es alimentado por encima del hervidor de la segunda columna de destilación (= 400 mm/ 11 NTS incluidos condensador y hervidor). La relación de reflujo sobre destilado es 1,45 con presión baja en la parte superior de la columna (80 mbar). Otras condiciones de funcionamiento se pueden encontrar en la Figura 3.

Se observa una temperatura superior en la parte inferior en comparación con la primera columna de destilación de separación de los componentes ligeros debido a la concentración inferior de componentes ligeros en ebullición en la alimentación a la segunda columna. El equilibrio de peso es solamente de aproximadamente 100% para MS y ETS en esta etapa de separación de componentes pesados. El producto MS de destilación de la parte superior tiene una pureza de más de 99,9%. El fenol aumentó en 4,5 veces en el producto de la parte superior. Un 50% a 60% de carbonato de difenilo (DPC), para-cumil-fenol (PCP), hidroquinona (HQ) así como otros componentes orgánicos conocidos están en los componentes del producto de la parte inferior. La concentración de fenol aumentó desde 65 ppm en la alimentación hasta sobrepasar 335 ppm en el condensado de la parte superior de la columna de destilación. El color del MS destilado de la parte superior no es deseable y está entre 37 y 73, y en un promedio de 43 Hazen frente al límite superior deseado de 25 Hazen.

El TMA en la alimentación de la columna de separación de componentes pesados es de menos de 0,01 ppm y por debajo del límite deseado. Sin embargo, el destilado de la segunda columna de destilación se encontró que tenía 0,13 ppm de TMA, lo que es un aumento significativo y por encima del límite deseado. El hidróxido de tetra-metil-amonio (TMAH) es un componente pesado y se encontró que bajo EMAH a temperaturas elevadas se degrada y produce TMA. La Figura 4 posterior muestra la cinética de degradación de DMAH para formar TMA como una función del tiempo por debajo de 157°C.

Conclusión

La pureza de DMS deseada y el color deseado no se cumplieron mediante la combinación de separación de componentes ligeros seguido de una etapa de separación de componentes pesados. Se observó que el producto de degradación del catalizador TMA y el fenol aumentaron considerablemente en el destilado de la segunda columna de destilación, sobrepasando los límites deseados. Se cree que los componentes pesados como DPC, PCP o HQ presentes en la mezcla de alimentación hasta la etapa de separación de componentes pesados (segunda columna de destilación) se degradaron para producir este fenol en exceso. Se cree también que el catalizador de TMAH residual se degradó para producir TMA en exceso.

Tabla 3: Composición de la etapa de separación de componentes pesados de MS y equilibrio de pesos.

		Alimentación		Destilado		Residuo 1		% Equilibrio peso
		Media	kg/h	Media	kg/h	Media	kg/h	%
Salicilato de metilo (MS)	(%)	99,6	389,5	99,9	344,6	98,9	54,6	100
Trimetil-amina (TMA)	(ppm)	0,0	0,0	0,13	0,0	0,0	0,0	564
Hidróxido de tetrametil-amonio (TMAH)	(ppm)	2,6	0,0	0,0	0,0	6,0	0,0	33
Desconocidos totales	(ppm)	1242,6	0,5	130,9	0,0	3988,3	0,2	53
Fenol (PhOH)	(ppm)	65,6	0,0	335,0	0,1	57,9	0,0	452
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	8,9	0,0	0,0	0,0	19,4	0,0	30
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	57,8	0,0	49,8	0,0	117,2	0,0	102
Resorcinol (RS)	(ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	(ppm)	336,9	0,1	1,1	0,0	1036,7	0,1	43
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	2009,6	0,8	0,0	0,0	5843,7	0,3	40
Para-cumil-fenol (PCP)	(ppm)	14,1	0,0	1,5	0,0	38,4	0,0	46

Tabla 4: Resumen del ejemplo comparativo

	Alimentación	Separación ligeros		Separación pesados	
		Superior	Inferior	Superior	Inferior
Pureza, %	99,5	94,6	99,6	99,9	98,9
Trimetil-amina (TMA) ppm	0,3	36	0	0,13	0
Fenol (ppm)	1596	84134	68	335	59
APHA (Hazen)	305	140	69	43	Rojo

Ejemplo 2. Ejemplo de la invención

(Destilación continua- separación de componentes pesado/separación de componentes ligeros)

5 El presente Ejemplo invierte el orden de separación respecto al ilustrado en el Ejemplo 1. En este Ejemplo, las etapas de destilación comienzan con la separación de componentes pesados en primer lugar seguido de la separación de componentes ligeros. Esto permite la separación de impurezas pesadas (es decir, primero las que están con compuestos generadores de subproductos). Estos componentes pesados son también una fuente potencial de colores. Una vez que se han separado los componentes pesados, es posible separar componentes ligeros y las restantes estructuras coloreadas sin generación adicional de impurezas/subproductos en la segunda columna de destilación (columna de separación de componentes ligeros).

10 En la primera etapa se evapora más de un 98,7% de la mezcla de alimentación y se condensa como un producto de la parte superior en una columna de destilación. El resto retirado de la parte inferior de la columna en forma de componentes pesados. Por tanto, se ha eliminado la fuente potencial de generación adicional de fenol, TMA y colores.

15 El esquema de separación se espera en la Figura 5. Como se muestra una mezcla de MS en bruto es alimentada a la parte inferior de la primera columna de destilación, preferentemente por encima de la fase teórica = (n-1). La fase 1 teórica es el condensador y la fase teórica n es el hervidor. El producto de componentes de la parte superior de la primera columna de destilación es alimentado a la segunda columna para la separación de componentes ligeros. La entrada a la segunda columna de destilación está preferentemente por debajo de la fase 2. El producto de MS purificado es recogido de la parte inferior de la segunda columna de destilación con una pureza de más de 99,9% de MS, menos de 0,01 ppm de TMA y fenol por debajo del límite de detección. El color a PHA era de menos de 25 Hazen.

Etapa 1: Separación de componentes pesados

25 La Tabla 5 es un equilibrio de pesos alrededor de la primera columna de destilación destinada a la separación de componentes pesados. La mezcla de alimentación es alimentada a la parte inferior de la columna de destilación. Se evapora un 98,7% de la mezcla de alimentación y se condensa en la parte superior de la columna. El resto es retirado de la parte inferior de la columna de destilación. La mezcla de alimentación tiene un color APHA de más de 700 Hazen. El producto de la parte superior tiene un color APHA de 58, mientras que el producto de la parte inferior tiene un elevado contenido de componentes pesados y tiene un color rojo. El producto de la parte superior tiene un elevado contenido de componentes ligeros, especialmente fenol y TMA. El equilibrio de pesos confirma la degradación de TMAH a favor de la formación de TMA.

30 Se ha encontrado que una relación de reflujo que varíe en el intervalo entre 0,2 y 0,5 sería una ventana óptima para hacer funcionar la etapa de separación de componentes pesados. Además de ello, un punto de alimentación dos fases por encima del hervidor permite obtener componentes pesados de punto de ebullición inferior en el destilado de la separación de componentes pesados. Cuanto más fases teóricas, mejor resulta durante la separación de componentes pesados.

Etapa 2: Separación de componentes ligeros

35 El producto de la parte superior de la etapa de separación de componentes pesados es alimentado preferentemente por debajo de la fase 2 para evitar el arrastre. Un 98,7% de la alimentación es recogida como un producto de la parte inferior y el resto es condensado y retirado como la fracción de componentes ligeros. La pureza de MS en el producto de la parte inferior sobrepasa el 99,9%. La concentración de fenol está por debajo del límite de detección, mientras que el TMA es de menos de 0,01 ppm y está por debajo del límite deseado. El color de la parte inferior varía en el intervalo entre 5 y 25 Hazen, que está dentro de límites deseables del MS purificado. El producto de la parte superior es amarillo y tiene un color APHA que varía en el intervalo entre 79 y 135 con un promedio de aproximadamente 105 Hazen. El producto de la parte superior tiene un elevado contenido de fenol, TMA y otros componentes ligeros.

El MS producido está dentro de las especificaciones deseadas y podría ser usado para producir BMSC de calidad elevada para el procedimiento.

5 La Figura 6 posterior muestra que es ventajoso realizar una relación de reflujo superior que permita el transporte de componentes pesados inferiores. El punto de alimentación óptimo está en la sección superior de la columna de destilación. Una alimentación por encima de dos fases después del hervidor se ha demostrado que es suficiente para la pureza y el color necesarios del MS.

Conclusión

10 La pureza y el color deseado de MS se pueden cumplir mediante la combinación de separación de componentes pesados seguido de una etapa de separación de componentes ligeros. La alimentación a la separación de componentes pesados es mejor en la sección inferior de la columna y, normalmente, dos fases teóricas por encima del hervidor. La alimentación a la separación de componentes ligeros es mejor en la sección superior de la columna y por debajo de la segunda fase teórica (es decir, dos fases por debajo del condensador). La relación de reflujo reflujo/destilado para la separación de componentes pesados varía en el intervalo entre 0,33 y 0,75 y es mejor a 0,33. Para la separación de componentes ligeros, se encontró que cuanto mayor es la relación de reflujo, mejor es el rendimiento de la columna. La relación de reflujo varía en el intervalo entre 20 y 60 y preferentemente es de más de 40.

Tabla 5: Composición de la etapa de separación de componentes pesados de MS y equilibrio de pesos

Muestra	Fecha	Alimentación	kg/h	Superior	kg/h	Inferior	kg/h	% Equilibrio peso
Reflujo/Destilado		0,75		0,75		0,75		
División inferior		0,012		0,012		0,012		
Salicilato de metilo (MS)	(%)	99,6	398,2	99,7	394,8	90,4	4,5	100
Trimetil-amina (TMA)	(ppm)	1,2	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	405
Hidróxido de tetrametil-amonio (TMAH)	(ppm)	2,3	0,0	0,4	0,0	22,1	0,	29,5
Desconocidos totales	(ppm)	599,3	0,2	25,0	0,0	33620,3	0,2	74
p-Benzoquinona (BQ)	(ppm)	8,3	0,0	17,8	0,0	135,8	0,0	231
Fenol (PhOH)	(ppm)	2677,5	1,1	2844,4	1,1	0,0	0,0	105
Metil-p-benzoquinona (MeBQ)	(ppm)	25,2	0,0	23,0	0,0	207,7	0,0	100
Éster etilfenílico de MS	(ppm)	4,6	0,0	2,4	0,0	149,2	0,0	92
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	156,5	0,1	0,0	0,0	6974,6	0,0	56
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	1,8	0,0	0,0	0,0	80,2	0,0	57
Resorcinol (RS)	(ppm)	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	(ppm)	383,5	0,2	11,1	0,0	20612,5	0,1	70
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	104,0	0,0	0,0	0,0	4990,0	0,0	60
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	4,7	0,0	0,0	0,0	64,7	0,0	17
Dietil-Carbamato de MS	(ppm)	104,6	0,0	0,0	0,0	5921,4	0,0	71
Para-cumil-fenol (PCP)	(ppm)	419,2	0,2	0,0	0,0	23625,5	0,1	70

Tabla 6: Composición de la etapa de separación de componentes ligeros de MS y equilibrio de pesos.

Muestra	Fecha	Alimentación	kg/h	Superior	kg/h	Inferior	kg/h	% Equilibrio peso
Reflujo/Destilado		28,80		0,75		0,75		
División inferior		0,027		0,012		0,012		
Salicilato de metilo (MS)	(%)	99,71	398,2	99,7	394,8	90,4	4,5	100
Trimetil-amina (TMA)	(ppm)	2,8	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	405
Hidróxido de tetrametil-amonio (TMAH)	(ppm)	0,38	0,0	0,4	0,0	22,1	0,0	29,5
Desconocidos totales	(ppm)	22,7	0,2	25,0	0,0	33620,3	0,2	74
p-Benzoquinona (BQ)	(ppm)	17,72	0,0	17,8	0,0	135,8	0,0	231
Fenol (PhOH)	(ppm)	2792	1,1	2844,4	1,1	0,0	0,0	105
Metil-p-benzoquinona (MeBQ)	(ppm)	23,5	0,0	23,0	0,0	207,7	0,0	100
Éster etilfenílico de MS	(ppm)	2,97	0,0	2,4	0,0	149,2	0,0	92
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	0,00	0,1	0,0	0,0	6964,6	0,0	56
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	2,63	0,0	0,0	0,0	80,2	0,0	57
Resorcinol (RS)	(ppm)	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	(ppm)	8,35	0,2	11,1	0,0	20612,5	0,1	70
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	4990,0	0,0	6
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	64,7	0,0	17
Dietil-Carbamato de MS	(ppm)	0,0	0,0	0,0	0,0	5921,4	0,0	71
Para-cumil-fenol (PCP)	(ppm)	0,0	0,2	0,0	0,0	23625,5	0,1	70

Tabla 7: Resumen del ejemplo

	Alimentación	Separación ligeros		Separación pesados	
		Superior	Inferior	Superior	Inferior
Pureza, %	99,5	99,7	90,4	96,6	99,99
Trimetil-amina (TMA) ppm	1,2	5	0	56,9	0
Fenol (ppm)	2792	2844,4	0	31693	0
APHA (Hazen)	700	58	Rojo	105	17,6

Ejemplo 3. Ejemplo de la invención

(Una etapa de destilación de limpieza)

- 5 El producto de la columna de separación de componentes ligeros del Ejemplo 2 puede estar sometido a contaminación de componentes pesados y colores. Esta es una razón por la que el diseño de la purificación de la corriente de reciclado tendrá que tener normalmente una separación de componentes ligeros seguida de una separación de componentes pesados como en el Ejemplo 1, en el que el producto final se recogerá por arriba (desde la segunda columna y se evita la contaminación con componentes residuales de la columna. Sin embargo,
- 10 con el modo de funcionamiento invertido (por ejemplo, ejemplo 2) se puede producir un producto que tenga una pureza de MS deseada. Sin embargo, el material puede tener todavía propiedades de colores no deseados. Usando una fase teórica adicional, en la que la alimentación es el producto de la parte inferior de la segunda columna de destilación y el producto final es recogido por arriba, se proporciona un producto con color en el espectro.

- 15 El producto de la parte inferior de la columna de separación de componentes ligeros (del ejemplo 2) puede ser adicionalmente tratado para reducir el color de la corriente de fenol sustituido con éster purificado en una etapa de purificación posterior. La vaporización del material de la parte inferior y la condensación del vapor en una fase teórica adicional permite la reducción del color y una pureza aumentada.

La Tabla 8 siguiente muestra un ejemplo de una columna de separación de componentes ligeros que produce un fenol sustituido con éster purificado con un color no deseable. El material tiene un color APHA de 53 Hazen,

mientras que la pureza está dentro de los límites deseados. El uso de un evaporador por formación de película (WFE) permite un destilado con un APHA de 10,3 Hazen.

Tabla 8: Resultados de la limpieza del color de MS usando un WFE

		Para inferior de separación de ligeros	Parte inferior de separación de ligeros + WFE
Saliciato de metilo (MS)	(%)	99,97	99,98
Color	(APHA)	53,0	10,3
Desconocidos totales	(ppm)	106,40	127,04
Fenol (PhOH)	(ppm)	1,55	4,92
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	0,00	0,00
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	17,62	17,11
Resorcinol (RS)	(ppm)	0,00	0,00
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	(ppm)	65,00	56,36
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0,00	0,00
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	0,00	0,00
Para-cumul-fenol (PCP)	(ppm)	3,40	0,46

- 5 Se obtuvo el mismo resultado usando una unidad rápida discontinua o aplicando un condensador interno en la columna de separación de componentes ligeros. Este condensador se coloca por encima de la sección del hervidor, por debajo del lecho de relleno de la parte inferior.

Tabla 9: Resultados de la limpieza del color de MS usando una unidad rápida discontinua

	Unidad	Parte inferior separación de ligeros	Producto parte inferior + 1 fase teórica
Color	(APHA)	64,70	21,10
Salicilato de metilo (MS)	(ppm)	99,99	99,99
Desconocidos totales	(ppm)	61,73	57,73
Ligeros desconocidos totales	(ppm)	30,96	24,23
Pesados desconocidos totales	(ppm)	30,76	33,50
Fenol (PhOH)	(ppm)	0,72	1,69
Éster etil-fenílico de MS	(ppm)	6,67	9,53
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	0,00	0,00
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	3,36	4,56
Resorcinol (RS)	(ppm)	0,00	0,00
Ácido benzoico, éster 2-metoximetílico (MOB)	(ppm)	1,12	6,11
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0,00	0,00
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	0,00	0,00
Carbamato de dietilo de MS	(ppm)	0,00	0,00
Para-cumul-fenol (PCP)	(ppm)	0,00	0,00

- 10 La finalidad de un condensador interno es obtener el producto de MS después de una etapa de evaporación similar al procedimiento rápido y el WFE. El condensado es recogido en un volumen de alojamiento por debajo del condensador y desde el que fluye hacia el depósito de recogida de MS purificado extraído del lado de recuperación de MS. El producto de la parte inferior por debajo del condensador será separado de la columna y debe ser desechado. El destilado condensado de la separación de componentes pesados es alimentado a la columna de separación de componentes pesados, equipada ahora con un condensador interno en la parte inferior por debajo del relleno. La relación de reflujo a destilado es de 30 y el rendimiento se seleccionó para que fuera de un 95% de la mezcla de alimentación. La mezcla de alimentación es alimentada dos fases teóricas por debajo del condensador.
- 15 La Tabla 10 siguiente muestra que el material extraído lateralmente desde el condensador interno es de una pureza elevada y tiene un color APHA de menos de 5 Hazen.

Tabla 10: Resultado de la separación de componentes ligeros con condensador interno

		Alimentación separación de ligeros	Extracción lateral	Recogida parte superior	Recogida parte inferior
Color	(APHA)	41	<5	amarillo	rojo
Salicilato de metilo (MS)	(%)	99,6	99,99	90,7	100,0
Desconocidos totales	(ppm)	86,1	48,27	955,1	198,0
Ligeros desconocidos totales	(ppm)	66,6	20,11	516,6	30,6
Pesados desconocidos totales	(ppm)	19,5	28,16	438,5	167,4
p-Benzoquinona (BQ)	(ppm)	9,9	0,00	200,0	2,6
Fenol (PhOH)	(ppm)	4207,6	0,00	92024,9	2,0
Metil-p-benzoquinona (MeBQ)	(ppm)	25,8	0,41	480,6	7,4
Éster etilfenílico de MS	(ppm)	8,6	8,26	0,00	12,7
Hidroquinona (HQ)	(ppm)	0,0	0,00	0,00	0,0
Salicilato de etilo (ETS)	(ppm)	2,9	4,11	0,00	5,8
Resorcinol (RS)	(ppm)	0,0	0,00	0,00	0,0
Ácido benzoico, éster 2- metoximetílico (MOB)	(ppm)	0,0	2,70	0,00	16,2
Metilhidroquinona (MeHQ)	(ppm)	0,0	0,00	0,00	0,0
Carbonato de difenilo (DPC)	(ppm)	0,0	0,00	0,00	0,0
Carbamato de dietilo de MS	(ppm)	0,0	0,00	0,00	6,5

Conclusión

5 La Tabla 11 siguiente muestra un resumen comparativo de los diferentes ejemplos y ejemplos comparativos en el que se encuentra que la separación de componentes pesados seguida de separación de componentes ligeros es óptima para la purificación de MS en bruto reciclado del procedimiento de polimerización en estado fundido.

La adición de una fase teórica adicional proporciona una etapa complementaria al procedimiento de purificación y evita la contaminación de MS debida al material de construcción de la columna o debida al arrastre ocasional de estructuras coloreadas pesadas.

Tabla 11: Resumen de Ejemplos de purificación de MS en bruto

	Ej. Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo 2
	Pesados + ligeros	Ligeros + pesados	Ligeros + pesados + 1 fase
Pureza %	99,9	99,99	99,99
Trimetil-amina (TMA) ppm	0,13	0	0
Fenol (ppm)	335	0	0
APHA (Hazen)	43	17,6	7

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una corriente de fenol sustituido con éster purificado a partir de una corriente de subproductos de una reacción de transesterificación en estado fundido, comprendiendo el método las etapas secuenciales de:
- 5 (a) obtener, a partir de una reacción de transesterificación en estado fundido, una corriente de subproductos que comprende un carbonato de diarilo sustituido con éster residual, un fenol sustituido con éster, un catalizador de transesterificación en estado fundido residual y un producto de degradación del catalizador,
- 10 en que el catalizador de transesterificación en estado fundido comprende un hidróxido de tetraalquil-fosfonio, un hidróxido de tetraalquil-amonio, o ambos, en que al menos un grupo alquilo del hidróxido de tetraalquil-fosfonio, el hidróxido de tetraalquil-amonio o ambos es un grupo dimetilo, y
- en que el producto de degradación del catalizador comprende un trialquil-fosfina, una trialquil-amina o ambas,
- (b) tratar la corriente de subproductos para separar fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador a partir del carbonato de diarilo sustituido con éster residual y el catalizador de transesterificación en estado fundido residual, creando así una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende fenol sustituido con éster y producto de degradación del catalizador y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende carbonato de diarilo sustituido con éster residual y catalizador de transesterificación en estado fundido residual, y
- 15 (c) tratar la corriente de reciclado de componentes ligeros para reducir la concentración de productos de degradación del catalizador,
- 20 produciendo así una corriente de fenol sustituido con éster purificado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza usando una primera columna de rectificación.
3. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa (c) se realiza usando una segunda columna de rectificación.
4. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa (c) se realiza lavando la corriente de reciclado de componentes ligeros con una solución acuosa.
- 25 5. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa (c) se realiza mezclando la corriente de reciclado de componentes ligeros con una corriente de fenol sustituido con éster que contiene una concentración del producto de degradación del catalizador inferior a la de la corriente de reciclado de componente ligeros.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la corriente de subproductos comprende adicionalmente un compuesto de monómero dihidroxilado residual y un producto de degradación del monómero dihidroxilado, en el que la etapa (b) se realiza para crear una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende adicionalmente compuesto de monómero dihidroxilado residual y en el que la etapa (c) se realiza para reducir la concentración de producto de degradación del catalizador y la concentración de producto de degradación del monómero dihidroxilado en la corriente de reciclado de componentes ligeros.
- 30 7. El método según la reivindicación 6, en el que la corriente de fenol sustituido con éster purificado comprende menos de 100 ppm de producto de degradación del monómero dihidroxilado.
8. El método según reivindicación 1, en el que el tratamiento de la corriente de reciclado de componentes ligeros comprende introducir la corriente de reciclado de componentes ligeros en una segunda columna de rectificación que funciona bajo condiciones para separar producto de degradación del catalizador del fenol sustituido con éster, creando así una corriente de productos de degradación del catalizador y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene menos de 1,00 ppm de producto de degradación del catalizador presente.
- 40 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de reciclado de componentes ligeros comprende adicionalmente catalizador de transesterificación en estado fundido residual en una cantidad de menos de 0,10 ppm.
- 45 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fenol de la corriente de fenol sustituido con éster purificado comprende menos de 0,10 ppm de producto de degradación del catalizador.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el método comprende adicionalmente la etapa de:
- 50 (d) introducir la corriente de fenol sustituido con éster purificado en un separador de fase única.

- 5 12. El método de la reivindicación 8, en el que la corriente de subproductos comprende adicionalmente un compuesto de monómero dihidroxilado residual y un producto de degradación del monómero dihidroxilado, la etapa (b) se realiza para crear una corriente de reciclado de componentes ligeros que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado y una corriente de reciclado de componentes pesados que comprende adicionalmente compuesto de monómero dihidroxilado residual, y la etapa (c) se realiza para producir una corriente de productos de degradación del catalizador que comprende adicionalmente producto de degradación del monómero dihidroxilado y una corriente de fenol sustituido con éster purificado, en que la corriente de fenol sustituido con éster tiene menos de 1,0 ppm de producto de degradación del catalizador presente y menos de 100 ppm de producto de degradación del monómero dihidroxilado presente.
- 10 13. El método de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente

(d) poner en contacto la corriente de fenol sustituido con éster con fosgeno bajo condiciones suficientes para formar carbonato de diarilo sustituido con éster,

formando así carbonato de diarilo sustituido con éster.
- 15 14. El método de la reivindicación 13, en el que la corriente de reciclado de componentes ligeros comprende adicionalmente catalizador de transesterificación en estado fundido en una cantidad de menos de 0,10 ppm.
15. El método de la reivindicación 13 ó 14, en el que el fenol de la corriente de fenol sustituido con éster purificado comprende menos de 0,10 ppm de producto de degradación del catalizador.
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:
- 20 el hidróxido de tetraalquilfosfonio comprende hidróxido de terametil-fosfonio, hidróxido de dietildimetil-fosfonio, o ambos,

el hidróxido de tetraalquil-amonio comprende hidróxido de tetrametil-amonio, hidróxido de dietildimetil-amonio, o ambos y

el producto de degradación del catalizador es trimetil-fosfina, dietilmetil-fosfina, dimetiletil-fosfina, trimetil-amina, dietilmetil-amina, dimetiletil-amina o cualquier combinación de los mismos.

FIG. 1

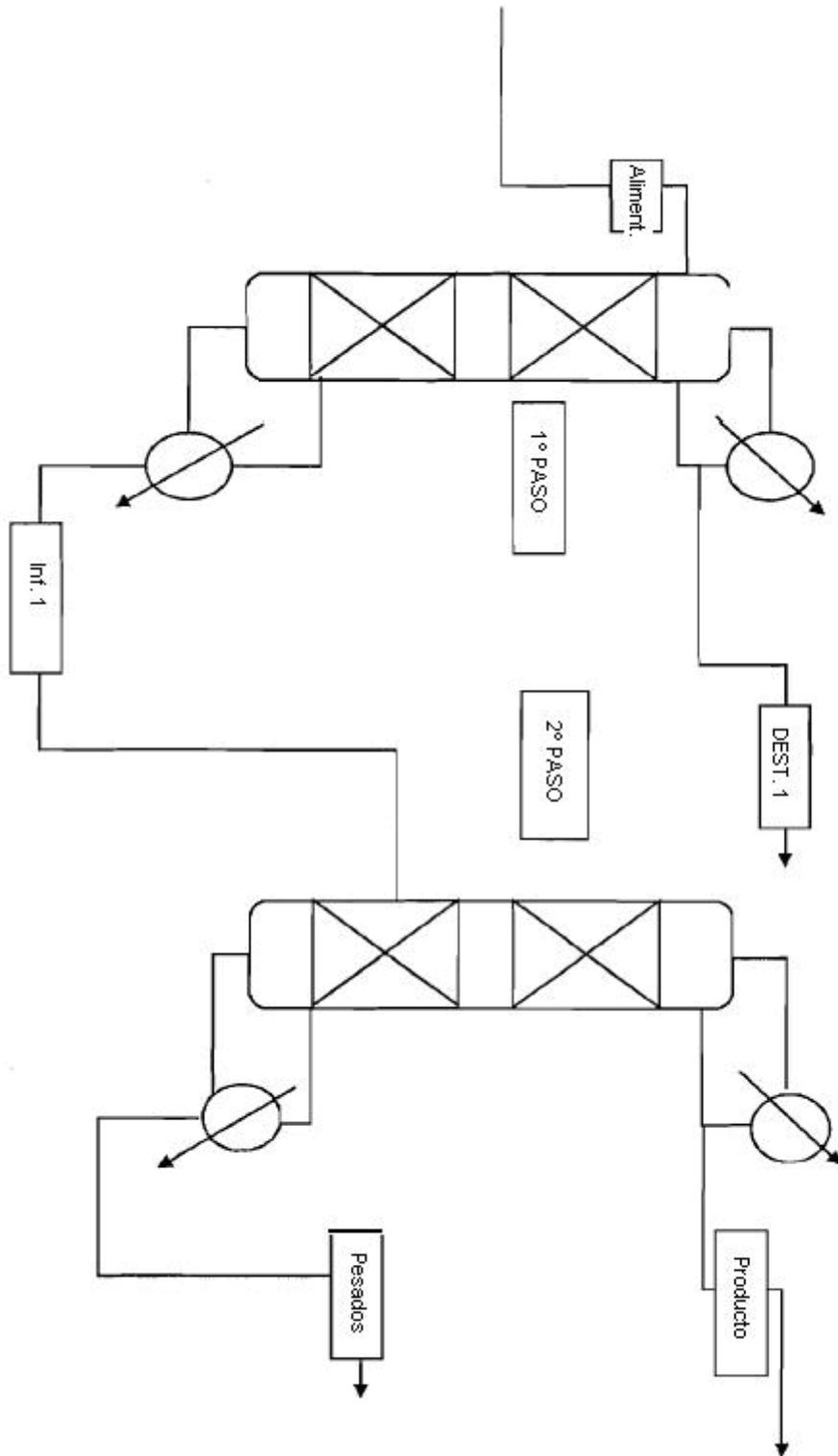


FIG. 2

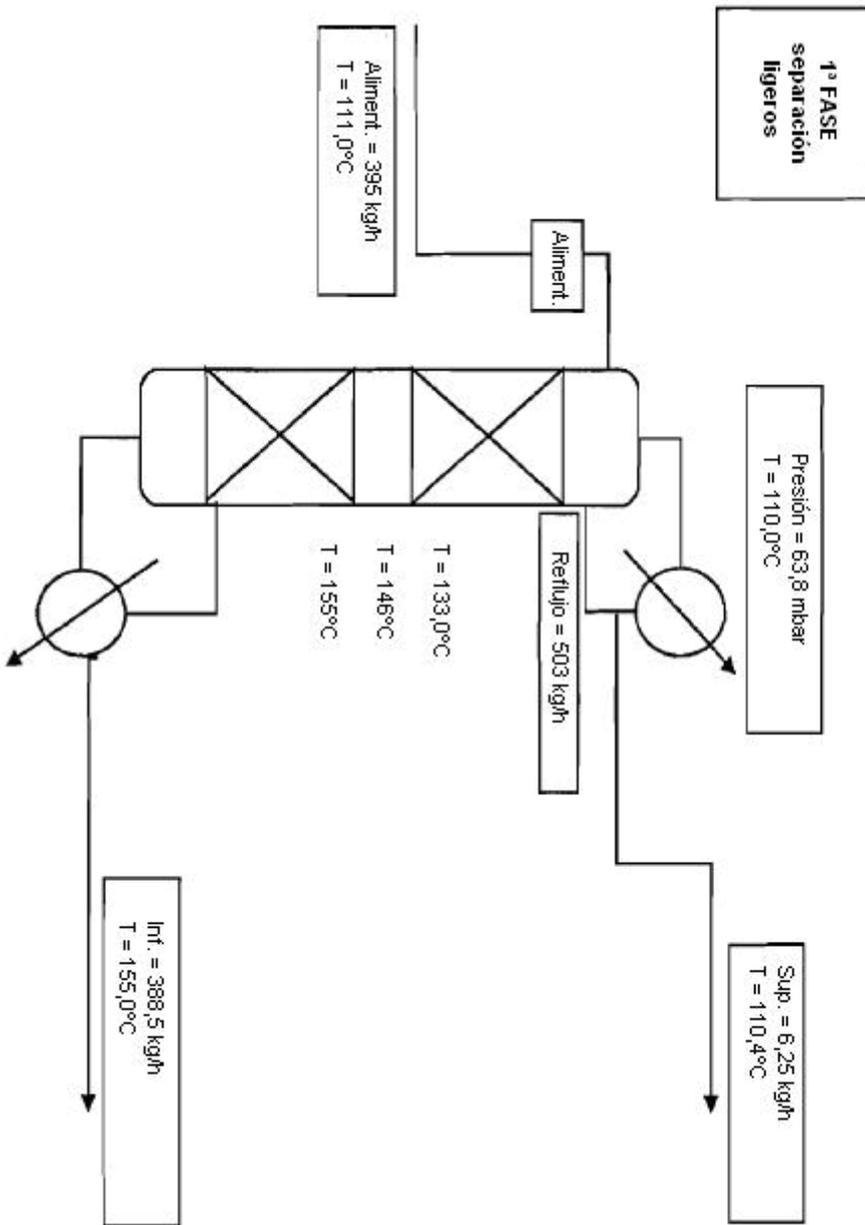


FIG. 3

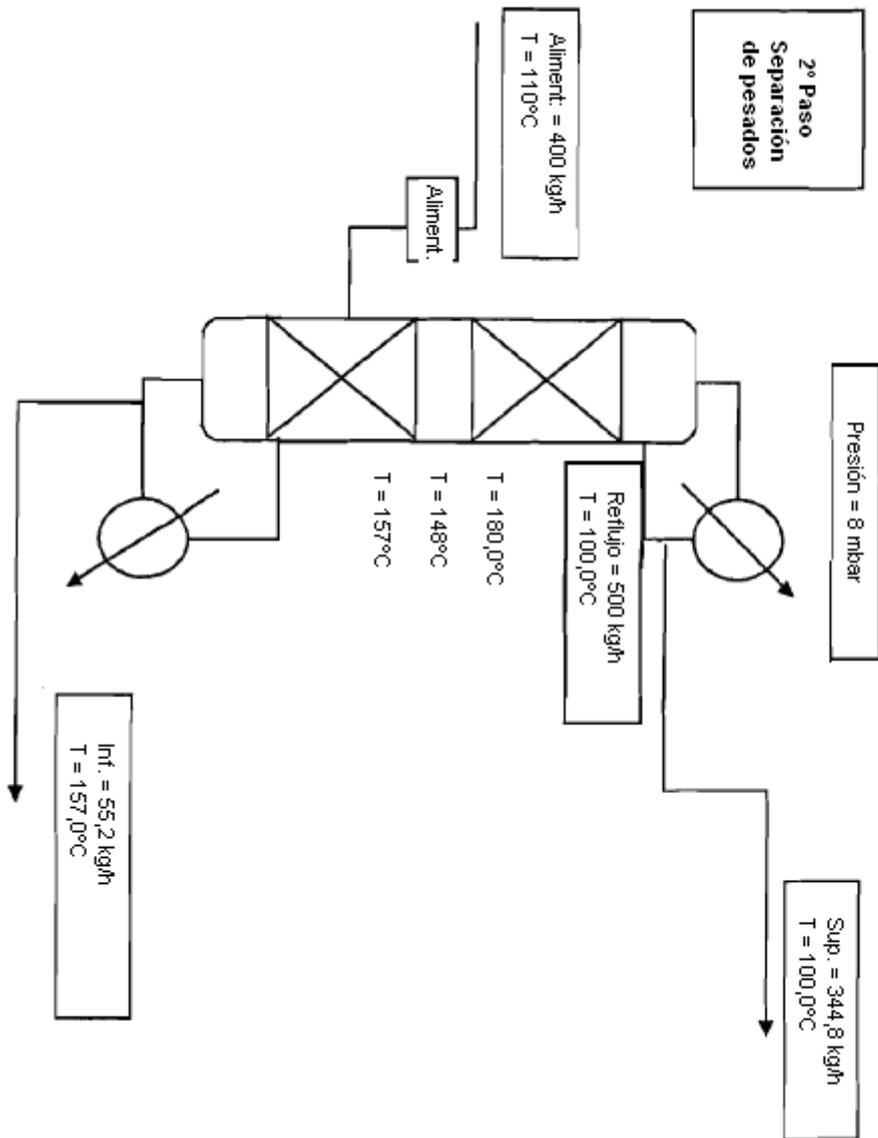


FIG. 4

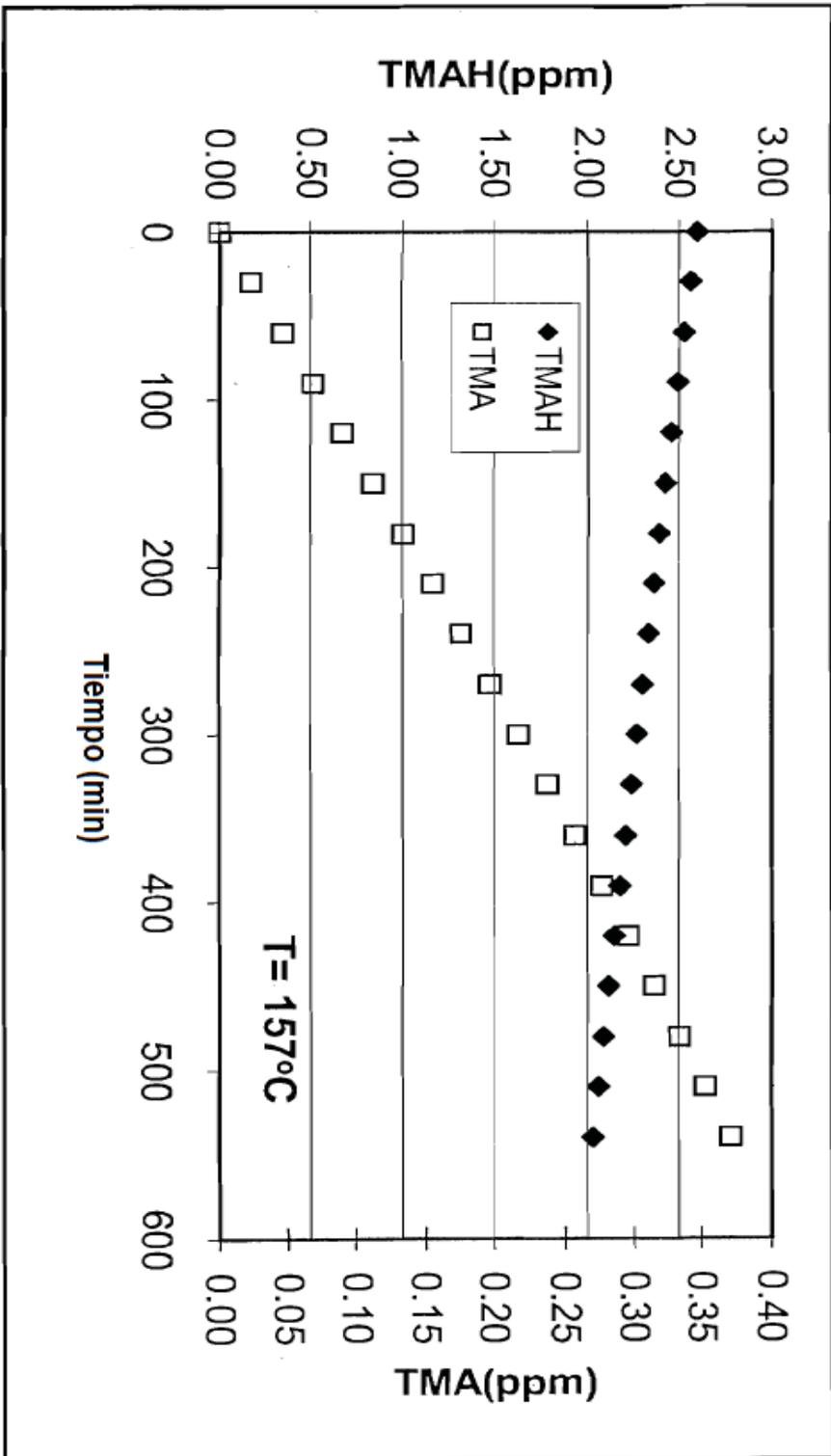


FIG. 5

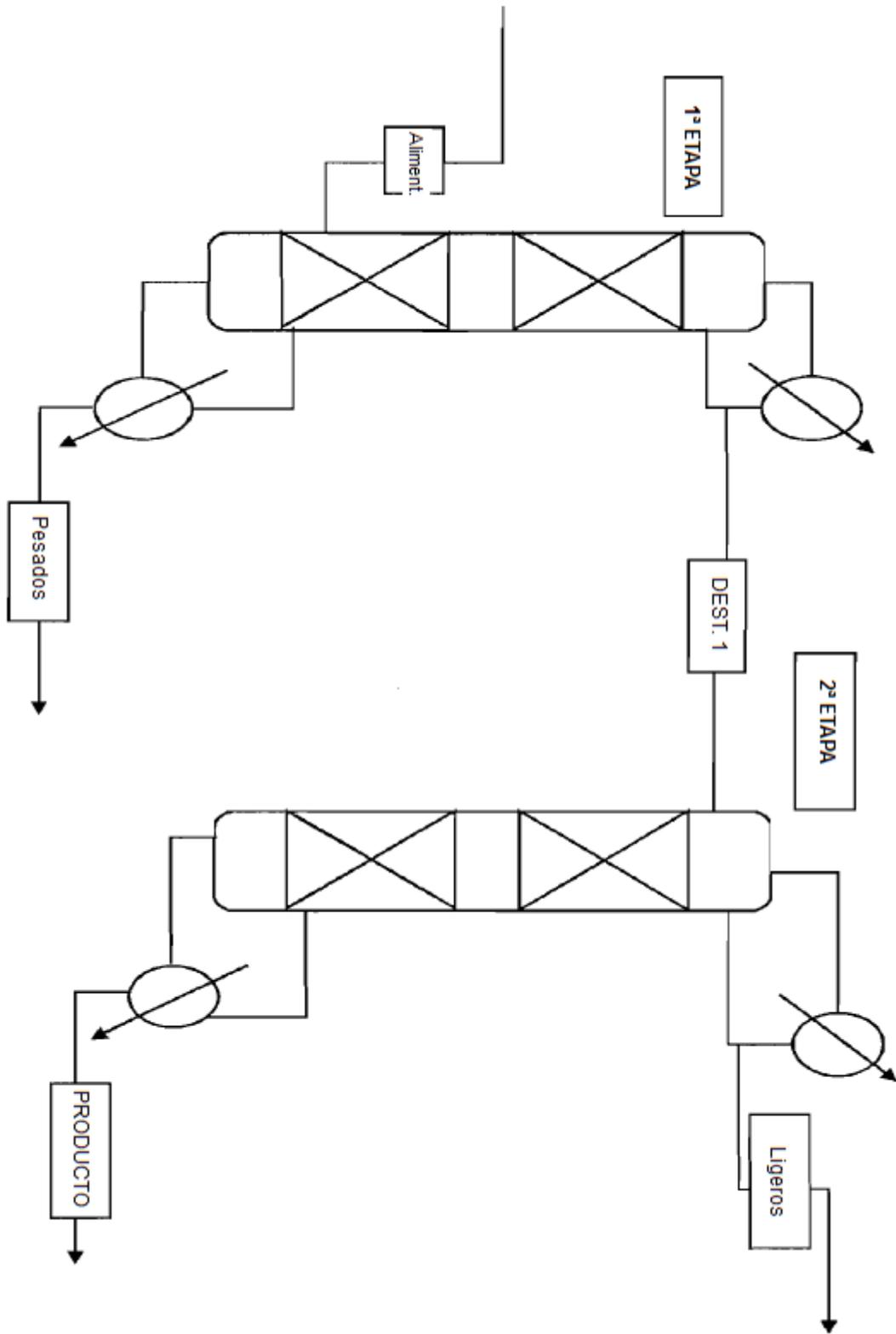


FIG. 6

