(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 642 791**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/EP2013/076787**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095776**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13815709 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2935197**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo**

(30) Prioridad:

18.12.2012 EP 12197656

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2017

(73) Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

KÖHLER, KARL-HEINZ;
KAHNIS, HENNING;
VANDEN EYNDE, JOHAN;
DENECKER, GABRIEL;
LEIBERICH, RICARDA;
HALLENBERGER, KASPAR;
KRÄMER, KORBINIAN y
LIPSKI, FLORIAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 642 791 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la preparación continua de carbonato de diarilo a partir de fosgeno y al menos un compuesto monohidroxi (monofenol) en presencia de catalizadores, así como su uso para la preparación de policarbonatos.

Se sabe cómo preparar carbonato de diarilo mediante la reacción de un compuesto hidroxi aromático (monofenol) con un carbonilo halogenado. Por ejemplo, se conocen en general procedimientos para la preparación de un carbonato de diarilo mediante la reacción de un compuesto hidroxi aromático con fosgeno en presencia de un disolvente e hidróxido de sodio como catalizador. A este respecto, el uso de disolventes y soda cáustica tiene repercusiones desventajosas, dado que mediante la soda acuosa puede tener lugar una saponificación parcial de fosgeno o éster del ácido clorocarbónico, se producen grandes cantidades de sal de cocción como subproducto y tienen que recuperarse el disolvente y el catalizador.

Por esta razón, un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo en ausencia de disolventes es de especial interés. Dado que no se usa ningún disolvente, este tampoco tiene que reciclarse. Si también se hace reaccionar un compuesto aromático hidroxilo directamente con fosgeno, se origina cloruro de hidrógeno (HCl) como subproducto en lugar de cloruro sódico. Por tanto, puede simplificarse el reciclado del subproducto (HCl), ya que una eliminación de los haluros se reduce significativamente y el tratamiento de aguas residuales se simplifica significativamente.

La preparación de carbonatos de diarilo y, en particular, de carbonato de difenilo mediante reacción de monofenoles y fosgeno sin álcali y sin el uso de disolventes en presencia de un catalizador mediante el procedimiento de fosgenación directa han sido investigadas y, en principio, descritas en la bibliografía. Véase para ello la Figura 1.

En la reacción, por ejemplo, de fenol con fosgeno se forma en primer lugar, en la primera etapa de reacción, el éster de fenilo del ácido clorofórmico (CASPE) y HCl. CASPE reacciona a continuación con otra molécula de fenol hasta dar DPC y otra molécula de HCl.

Se describen propuestas para procedimientos sin disolventes con catalizadores disolventes en los documentos US 2.837.555, US 3.234.263 y US 2.362.865.

A este respecto, por tanto, hay propuestas para llevar a cabo una reacción directa de compuestos hidroxi aromáticos con un carbonilo halogenado en la fase gaseosa. No obstante, esto tiene desventajas, dado que estas reacciones se realizan principalmente a altas temperaturas y/o a un vacío parcial.

Otra aproximación es una reacción de fase gas-líquido binaria como se desvela en el documento DE 2447348 C2. En este caso se usa por regla general el compuesto hidroxi aromático como fase líquida. Para aumentar la eficiencia lo más posible el carbonilo halogenado tiene que hacerse reaccionar lo más completamente posible. Para conseguir esto se usa el compuesto hidroxi aromático en exceso hasta dar carbonilo halogenado. No obstante, esto significa que existe una necesidad de reciclar elevada para el compuesto hidroxi aromático.

Por el documento EP 2 371 806 A1 se conoce un procedimiento para la preparación continua de carbonatos de diarilo a partir de fosgeno y al menos un compuesto monohidroxi (monofenol) en presencia de catalizadores, así como su uso para la preparación de policarbonatos. El cloruro de hidrógeno resultante a este respecto se hace reaccionar hasta dar cloro por oxidación electroquímica usando un electrodo de difusión de gas como cátodo de consumo de oxígeno, reciclándose el cloro para la preparación del fosgeno.

Por tanto, un uso del compuesto hidroxi aromático con el carbonilo halogenado se prefiere claramente en cantidades casi equimolares. No obstante, en el caso de un uso casi equimolar, el equilibrio está influenciado de manera desfavorable, por lo que la reacción es insuficiente de acuerdo con procedimientos conocidos y, por tanto, el procedimiento es menos económico. Además, el cloruro de hidrógeno, que se origina como subproducto durante la reacción, puede reducir claramente la concentración en carbonilo halogenado y tiene, por tanto, asimismo, una influencia negativa en la reacción.

En vista de las desventajas mencionadas anteriormente, existe la necesidad de una ejecución de procedimiento mejorada para la preparación de carbonato de diarilo.

Partiendo del estado de la técnica descrito anteriormente, el objetivo de la presente invención consistió en proporcionar un procedimiento de preparación de carbonato de diarilo que suministre productos en una alta pureza y buen rendimiento y posibilite un reciclado simplificado de subproductos que proceden de la producción de policarbonato.

Como ya se describió, existe, no obstante, el problema de que, en el caso de una reacción directa de un compuesto hidroxi aromático con un carbonilo halogenado en la fase gaseosa o fase gas-líquido, se originan grandes cantidades de gas (por ejemplo, fosgeno o cloruro de hidrógeno).

La presente invención ofrece una solución para los problemas mencionados anteriormente.

Además, un objetivo que tiene que solucionarse es aumentar la solubilidad de fosgeno y, con ello, posibilitar una entrada líquida en el reactor. La mayor concentración de fosgeno en la fase líquida resultante del aumento de la solubilidad del fosgeno da lugar a una reacción mejorada del fosgeno.

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la preparación de un carbonato de diarilo, que no presente las desventajas mencionadas anteriormente.

Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo partiendo de monofenoles y dihalogenuro de carbonilo, que está caracterizado porque la reacción mencionada tiene lugar bajo presión y, por tanto, el fosgeno está presente en una gran concentración en la fase líquida. A este respecto, se aumenta de manera significante la solubilidad del fosgeno debido a la elevada presión, en comparación con la solubilidad de HCl, que aumenta solo de manera insignificante. Por tanto, no se influye negativamente en el equilibrio químico por la presión elevada en comparación con relaciones G/A mayores.

Mediante la reacción de un compuesto hidroxi aromático y un carbonilo halogenado bajo presión pudieron solucionarse, de manera sorprendente, los problemas mencionados anteriormente cuando se cumple la siguiente ecuación:

$$G/A < 0{,}010\ [m/s],$$

representando G la corriente volumétrica de entrada del líquido o carbonilo halogenado disuelto, que se conduce al reactor en [m^3/s] y A la superficie de sección transversal interior de manera ortogonal al eje longitudinal en [m^2], y denominándose la relación de las dos magnitudes también velocidad de tubo vacío.

Es especialmente preferente G/A < 0,0095 [m/s], muy especialmente preferente < 0,0090 [m/s], en particular preferente 0,0075 [m/s], preferente aunque menos 0,0005 [m/s].

La reacción mejorada de fosgeno se ilustró en la Tabla 2 y la Figura 5 mediante la representación gráfica de la concentración de fosgeno en la salida de reactor. Puede reconocerse que la reacción de fosgeno aumenta de nuevo exponencialmente justo por debajo de una relación G/A de 0,010 [m/s], en particular por debajo de 0,009 [m/s], lo que no era esperable.

Preferentemente, los distintos componentes en el sistema están predominantemente en forma líquida. Además, se considera que la siguiente ecuación es ventajosa:

$$H/D \geq 2$$

en la que H representa la altura de la fase líquida en el reactor en el estado libre de gas desde el lado inferior de reactor hasta el borde superior de la fase líquida para un reactor cilíndrico (columna de reacción, columna de burbujas) observado a modo de ejemplo y situado en vertical, y D es el diámetro del reactor.

De manera especialmente preferente, tanto el compuesto hidroxi aromático como el carbonilo halogenado se conducen al reactor en la fase líquida.

Preferentemente, el compuesto hidroxi aromático y el carbonilo halogenado se introducen en el extremo inferior del reactor.

La forma de realización preferente del reactor tiene el diseño de una columna de burbujas. El reactor en forma de una columna de burbujas está caracterizado por una relación de altura H de la fase líquida en el reactor en el estado libre de gas desde el lado inferior de reactor hasta el borde superior de la fase líquida con respecto al diámetro D H/D = 2-80, preferentemente 2-50, de manera especialmente preferente 6-20. La alimentación de los reactantes premezclados al reactor se efectúa preferentemente líquido en el extremo inferior de la columna de burbujas, por lo que se origina una corriente dirigida hacia arriba por el reactor. El reactor de columna de burbujas de acuerdo con la invención se usa para reacciones con desarrollo de gas. La solubilidad limitada del gas originado mediante la reacción forma por la longitud de reactor una fase gaseosa. Preferentemente, el reactor de columna de burbujas usado dispone en la parte superior de un rebosadero, mediante el cual se separa la fase líquida de la fase gaseosa. La fase gaseosa se evacúa en el cabezal del reactor. A este respecto, se mantiene preferentemente la relación entre distancia del centro del tubo de desbordamiento con respecto al cabezal del reactor L y el diámetro de reactor D de L/D ≥ 1. Otras construcciones tales como por ejemplo desbordamientos anulares o ampliaciones del diámetro de cabezal para reducir el arrastre de gotas en la fase gaseosa pueden deducirse del estado de la técnica de la misma manera que también los separadores de burbujas, que pueden conectarse aguas abajo del tubo de desbordamiento mencionado para evitar el arrastre de gas en el líquido. El reactor puede estar realizado como una columna de burbujas pura o con accesorios tales como apilamientos, envases estructurados o preferentemente accesorios segmentados tales como, por ejemplo, chapas con agujeros perforadas. La elección de las geometrías de chapa con agujeros (diámetro de abertura, número de agujeros y porción resultante de las mismas de la superficie libre de las chapas con agujeros) y el número de segmentos en los que se subdivide el reactor se efectúa según las reglas

habituales de la técnica de tal modo que la distribución del tiempo de permanencia del líquido se corresponda lo más posible con la de un reactor con flujo de tapón y al mismo tiempo se reduce en la medida de lo posible una acumulación del gas bajo las bases con agujeros para mantener lo suficientemente grande el volumen del líquido efectivo y, con ello, el tiempo de permanencia de líquido en el reactor. En particular, también puede ser aconsejable usar diferentes geometrías de chapa con agujeros sobre la altura del reactor de acuerdo con la evolución del gas local como resultado de la reacción que tiene lugar.

El reactor de columna de burbujas descrito anteriormente se usa para la fosgenación directa de compuestos hidroxi aromáticos, preferentemente para la fosgenación directa de fenol a carbonato de difenilo y HCl. La reacción se realiza preferentemente bajo presiones de 3-100 bar, de manera especialmente preferente 12-25 bar, y a temperaturas de preferentemente 120-220 °C, de manera especialmente preferente 170-200 °C. Preferentemente, la reacción tiene lugar en el reactor de columna de burbujas en ausencia de un disolvente, de manera especialmente preferente en la masa fundida.

Para la reacción se usa preferentemente como catalizador homogéneo piridina o piridina*HCl y de manera especialmente preferente $TiCl_4$ o $Ti(OPh)_4$ o $AlCl_3$. El tiempo de permanencia de líquido asciende preferentemente a 0,5-4 h, de manera especialmente preferente a 0,5-2 h. Como alternativa, la columna de burbujas también puede dividirse en forma de una cascada de columnas de burbujas, reduciéndose correspondientemente el tiempo de permanencia por columna de burbujas. La mezcla de fenol, fosgeno líquido o disuelto y el catalizador homogéneo usado se combina en una boquilla de mezclado adecuada y se suministra al reactor desde abajo en flujo dirigido hacia arriba. La mezcla de los componentes mencionados puede efectuarse, no obstante, también en el propio reactor, para lo cual el reactor puede estar equipado, por ejemplo, en la zona de entrada inferior con elementos de mezcla estáticos o activos conocidos por el estado de la técnica. El reactor puede estar aislado de manera adecuada para la operación adiabática preferente.

Como resultado de la fase gaseosa que se origina durante la reacción y que es soluble solo en una medida limitada en la mezcla de reacción, se forma en el reactor preferentemente un régimen de flujo homogéneo de acuerdo con la Figura 2. El diseño del reactor se lleva a cabo en la manera en que resulta preferentemente una velocidad de tubo vacío de gas en la salida de reactor de 1-5 cm/s, de manera especialmente preferente de 2-3 cm/s, de modo que se efectúa una remezcla muy limitada. La proporción total de la fase gaseosa en el reactor de columna de burbujas asciende de acuerdo con la invención preferentemente a entre el 10 y el 20 %. Como alternativa, el reactor puede operarse también en régimen de flujo heterogéneo a velocidades de gas por encima de los valores mencionados; después puede ser ventajoso para mantener la distribución de tiempo de permanencia del líquido de acuerdo con un flujo de tapón equipar el reactor de la manera explicada anteriormente con accesorios segmentados tales como, por ejemplo, chapas con agujeros.

El reactor se opera de la manera en que la relación molar de fenol a fosgeno en la entrada de reactor asciende a entre 5:1 y 2:1, de manera especialmente preferente a entre 3:1 y 2,2:1. En la salida de reactor, el contenido de fosgeno asciende preferentemente a <1 %, de manera especialmente preferente a <10 ppm y el contenido de CASPE preferentemente a <1 %, de manera especialmente preferente a <100 ppm. Véase la Figura 4.

El reactor de columna de burbujas se usa en el procedimiento que se lleva a cabo de la fosgenación directa de fenol a carbonato de difenilo y HCl en un paso, preferentemente en construcción en cascada con dos pasos. Como alternativa pueden usarse también más de dos pasos en construcción en cascada. En el caso preferente se opera el primer paso de reacción bajo presiones de 3-100 bar, de manera especialmente preferente 12-25 bar a temperaturas de preferentemente 120-220 °C, de manera especialmente preferente 170-200 °C. El tiempo de permanencia en el primer paso asciende preferentemente a 0,5-4 h, de manera especialmente preferente a 0,5-2 h. La mezcla de fenol, fosgeno líquido y el catalizador homogéneo usado se combina en una boquilla de mezclado adecuada y se suministra al reactor desde abajo en flujo dirigido hacia arriba. El reactor puede estar aislado de manera adecuada para la operación adiabática preferente.

El reactor se opera de la manera en que la relación molar fenol a fosgeno en la entrada de reactor asciende a entre 5:1 y 2:1, de manera especialmente preferente a entre 3:1 y 2,2:1. En la salida de reactor, el contenido de fosgeno en la fase líquida asciende preferentemente a <1 %, de manera especialmente preferente <200 ppm y en particular <100 ppm. Véase la Figura 4. En la fase gaseosa, el contenido de fosgeno asciende preferentemente a <1 %, de manera especialmente preferente a <2000 ppm.

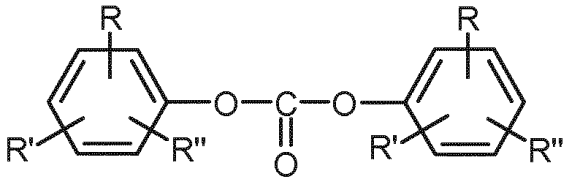
El segundo paso de reacción se opera en el caso preferente bajo presiones de 3-100 bar, de manera especialmente preferente 12-25 bar a temperaturas de preferentemente 120-220 °C, de manera especialmente preferente 200°-210 °C. El tiempo de permanencia asciende preferentemente a 0,2-4 h, de manera especialmente preferente a 0,2-2 h. Como alternativa, la columna de burbujas también puede dividirse en forma de una cascada de columnas de burbujas, reduciéndose correspondientemente el tiempo de permanencia por columna de burbujas. La mezcla originada a partir del primer paso de reacción a partir de principalmente fenol, DPC y CASPE y el catalizador homogéneo usado se calienta previamente hasta la temperatura de reacción y el segundo paso de reacción se suministra desde abajo en flujo dirigido hacia arriba. El reactor puede estar aislado de manera adecuada para la operación adiabática preferente.

Como resultado de la fase gaseosa que se origina durante la reacción y que es soluble solo en una medida limitada en la mezcla de reacción, se forma en el reactor preferentemente un régimen de flujo homogéneo de acuerdo con la Figura 2. El diseño del reactor se lleva a cabo en la manera en que resulta preferentemente una velocidad de tubo vacío de gas en la salida de reactor de 1-5 cm/s, de manera especialmente preferente de 2-3 cm/s, de modo que se efectúa una remezcla muy limitada. La proporción total de la fase gaseosa en el reactor de columna de burbujas asciende de acuerdo con la invención a entre el 5 y el 35%.

El reactor se opera de la manera en que el contenido de fosgeno en la fase líquida en la salida de reactor del segundo paso asciende preferentemente a <100 ppm, de manera especialmente preferente a <10 ppm y el contenido de CASPE asciende preferentemente a <2000 ppm, de manera especialmente preferente a <100 ppm. En la fase gaseosa, el contenido de fosgeno asciende preferentemente a <25 ppm.

El HCl resultante puede hacerse reaccionar de nuevo posteriormente, en caso de que sea necesario después de una limpieza apropiada, o bien mediante una electrólisis, preferentemente mediante una electrólisis de membrana, dado el caso por medio de un cátodo que consume oxígeno, o bien una oxidación térmica en presencia de oxígeno y un catalizador adecuado (procedimiento diacrónico), hasta dar cloro, que puede reutilizarse mediante reacción con monóxido de carbono para preparar fosgeno. Este fosgeno se usa entonces preferentemente al menos como cantidad parcial para la reacción con un monofenol para preparar el carbonato de diarilo.

Son carbonatos de diarilo preparados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (I)



(I)

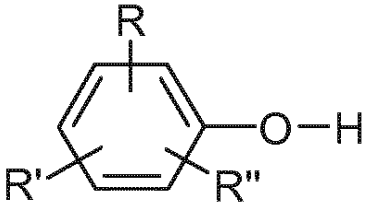
representando R, R' y R" independientemente entre sí H, alquilo C1-C34 lineal o ramificado, dado el caso sustituido, preferentemente alquilo C1-C6, de manera especialmente preferente alquilo C1-C4, alcoxi C1-C34, preferentemente alcoxi C1-C6, de manera especialmente preferente alcoxi C1-C4, cicloalquilo C5-C34, alquilarilo C7-C34, arilo C6-C34 u otro resto halógeno, preferentemente un resto de cloro y R, R' y R" en ambos lados de la fórmula (I) pueden ser iguales o distintos. R puede significar también -COO-R'", pudiendo ser R'" H, dado el caso alquilo C1-C34 ramificado, preferentemente alquilo C1-C6, de manera especialmente preferente alquilo C1-C4, alcoxi C1-C34, preferentemente alcoxi C1-C6, de manera especialmente preferente alcoxi C1-C4, cicloalquilo C5-C34, alquilarilo C7-C34 o arilo C6-C34. Preferentemente, R, R' y R" en ambos lados de la fórmula (I) son iguales. De manera muy especialmente preferente, R, R' y R" representan H.

Son carbonatos de diarilo de fórmula general (I), por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo, así como carbonatos de dimetilfenil-fenilo y carbonatos de di-(dimetilfenilo), también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición de los grupos metilo en los anillos de fenilo, carbonatos de clorofenil-fenilo y carbonatos de di-(clorofenilo), pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los anillos de fenilo, carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenil), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de (1-naftil)-fenilo, carbonato de (2-naftil)-fenilo, carbonato de di-(1-naftilo), carbonato de di-(2-naftilo), carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilfenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de metilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(metilsalicilato), carbonato de etilsalicilato.fenilo, carbonato de di-(etilsalicilato), carbonato de n-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-propilsalicilato), carbonato de iso-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-propilsalicilato), carbonato de n-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-butilsalicilato), carbonato de iso-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-butilsalicilato), carbonato de terc-butilsalicilatofenilo, carbonato de di-(terc-butilsalicilato), carbonato de di-(fenilsalicilato) y carbonato de di-(bencilsalicilato).

Son carbonatos de diarilo preferentes: carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenil), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo].

Es especialmente preferente el carbonato de difenilo.

Son compuestos hidroxi aromáticos adecuados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (III),



(III)

en la que R, R' y R" independientemente entre sí tienen el significado mencionado para la fórmula general (I).

Dichos compuestos hidroxi aromáticos son, por ejemplo: fenol, o-, m- o p-kresol, también como mezcla de los cresoles, dimetilfenol, también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición de los grupos metilo en el anillo de fenol, por ejemplo 2,4-, 2,6-, o 3,4-dimetilfenol, o-, m- o p-clorofenol, o-, m- o p-etilfenol, o-, m- o p- n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-iso-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, o-, m- o p-metoxifenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol, bifenil-4-ol, 1-naftol, 2-1-naftol, 4-(1-naftil)fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-fenoxifenol, 3-pentadecilfenol, 4-tritilfenol, ácido metilsalicílico, ácido etilsalicílico, ácido n-propilsalicílico, ácido iso-propilsalicílico, ácido n-butilsalicílico, ácido iso-butilsalicílico, ácido terc-butilsalicílico, ácido fenilsalicílico y ácido bencilsalicílico.

Son compuestos hidroxi aromáticos preferentes fenol, 4-terc-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

Es especialmente preferente fenol.

Para las etapas de reacción que surgen en la primera columna de reacción pueden usarse catalizadores de transesterificación conocidos en la bibliografía. Estos son catalizadores de transesterificación conocidos en la bibliografía para la transesterificación de carbonato de dialquilo-fenol, tales como, por ejemplo, AlX_3, TiX_3, UX_4, TiX_4, VOX_3, VX_5, ZnX_2, FeX_3, PbX_2 y SnX_4, en los que X representa restos halógeno, acetoxi, alcoxi o ariloxi (DE-OS 2 58 412). Son catalizadores especialmente preferentes compuestos de metal tales como AlX_3, TiX_4, PbX_2 y SnX_4, tales como, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tetrametóxido de titanio, tetrafenóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisoprofilato de titanio, tetradodecilato de titanio, tetraisooctilato de estaño y triisopropilato de aluminio. Son muy especialmente preferentes compuestos de metal TiX_4, en particular $TiCl_4$. Los compuestos de metal mencionados se usan preferentemente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 5 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 al 5 % en peso referido al peso de la mezcla de reacción que va a convertirse. Se prefieren óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonia, titanato de calcio, titanato de magnesio e hidrotalcita de magnesio-aluminio, que en el nuevo procedimiento se usan preferentemente como lecho fijo, en una columna con catalizador como cuerpo de relleno o recubrimiento sobre envases estructurados (en una columna de burbujas también concebible un funcionamiento trifásico con catalizador suspendido (columna de burbujas en suspensión, lecho fluidizado líquido)), y cloruro de titanio, cloruro de circonio, cloruro de aluminio y fenolato de titanio, que se usan como catalizadores homogéneos.

Otros catalizadores preferentes son catalizadores básicos que contienen hidrógeno, en particular sales de amonio cuaternarias tales como, por ejemplo, sales orgánicas y anorgánicas tales como sales de tetrametilamonio y de tetraetilamonio. Además, también las bases aromáticas, que contienen hidrógeno, heterocíclicas, tales como, por ejemplo, piridina, 2-metoxipiridina, 2-hidroxipiridina, quinolina, isoquinolina, picolina, acridina, imidazoles, 2-metilimidazol, bencimidazoles, pirazol, pirazina pirimidina, triazoles y benzotriazoles, así como sus sales incluidas sales orgánicas e inorgánicas de las bases aromáticas, que contienen hidrógeno, heterocíclicas que se han mencionado anteriormente. Además, los polímeros de los compuestos mencionados anteriormente, tales como, por ejemplo, polivinilpiridina son también catalizadores adecuados. Son preferentes piridina, α-picolina, β- y γ-picolinas mixtas, insoquinolina, 2-hidroxipiridina e imidazol. Es especialmente preferente piridina.

La cantidad de catalizador que contiene hidrógeno se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 % en moles, preferentemente de 0,5 a 5 % en moles, referido al monofenol. El catalizador que contiene nitrógeno se hace reaccionar en el medio de reacción rápidamente hasta dar el clorhidrato correspondiente. Por tanto, se consigue una misma actividad de catalizador cuando se usan cloruros de los compuestos mencionados anteriormente. No obstante, pueden usarse también bromuros, sulfatos y nitratos, así como ácidos débiles de los compuestos mencionados anteriormente, tales como formatos, acetatos o fosfatos.

Son especialmente preferentes óxido de aluminio, cloruro de aluminio y $TiCl_4$ o piridina.

Halógeno significa en el marco de la invención flúor, cloro o bromo, preferentemente flúor o cloro, de manera especialmente preferente cloro.

Son otros catalizadores usables compuestos organoestánnicos de fórmula general $(R11)_4$-XSn(Y)X, en la que Y representa un resto $OCOR_{12}$, OH o OR, significando R_{12} alquilo C_1C_{12}, arilo C_6-C_{12} o alquilarilo C_7-C_{13}, teniendo R_{11} independientemente de R_{12} el significado de R_{12} y significando x un número entero de 1 a 3, compuestos de dialquilestaño con de 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo o compuestos bis-(trialquilestaño), por ejemplo acetato de trimetilestaño, benzoato de trietilestaño, acetato de tributilestaño, acetato de trifenilestaño, acetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dipinato de dibutilestaño, dibutildimetoxiestaño, glicolato de dimetilestaño, dibutildietoxiestaño, hidróxido de trietilestaxo, estannooxano de hexaetilo, estannooxano de hexabutilo, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, triisooctilato de butilestaño, triisooctilato de octilestaño, ácido butilestannónico y ácido octilestannónico en cantidades del 0,001 al 20 % en peso (véanse los documentos EP 879 A, EP 880 A, EP 39 452 A, DE-OS 34 45 555, JP 79/63023), compuestos de estaño poliméricos de fórmula -[-RR_{11}Sn-O-]-, en la que R y R_{11} independientemente entre sí tienen el significado mencionado anteriormente para R_{12}, por ejemplo poli[oxi(dibutilestannileno)] poli[oxi(dioctilestannileno)], poli[oxi(butilfenil-estannileno)] y poli[oxi(difenilestannileno)] (DE-OS 34 45 552), estannooxanos de hidroxi poliméricos de fórmula -[-RSn(OH)-O-]-, por ejemplo poli(estannooxano de etilhidroxi), poli(estannooxano de butilhidroxi), poli(estannooxano de octilhidroxi), poli(estannooxano de undecilhidroxi) y poli(estannooxano de dodecilhidroxi) en cantidades del 0,001 al 20 % en peso, preferentemente del 0,005 al 5 % en peso, referido al carbonato de dialquilo (DE-OS 40 06 520). Son otros compuestos de estaño usables óxidos de Sn(II) de fórmula general

$$X\text{-}R_2Sn\text{-}O\text{-}R_2Sn\text{-}Y,$$

en la que X e Y independientemente entre sí deben significar OH, SCN, OR_{13}, $OCOR_{13}$ o halógeno y R alquilo, arilo, teniendo R_{13} el significado mencionado anteriormente para R_{12} (EP 0 338 760).

Como catalizadores que pueden seguirse usando, pueden usarse compuestos de plomo, dado el caso junto con triorganofosfanos, de un compuesto de quelato o un haluro de alcalimetal, por ejemplo $Pb(OH)_2$-$2PbCO_3$, $Pb(OCO\text{-}CH_3)_2$, $Pb(OCO\text{-}CH_3)_2$ • 2LiCl, $Pb(OCO\text{-}CH_3)_2$ • $2PPh_3$ en cantidades de 0,001 a 1, preferentemente de 0,005 a 0,25 moles por mol de carbonato de dialquilo (JP 57/176932, JP 01/093580), así como otros compuestos de plomo(II) y plomo(IV), tales como PbO, PbO_2, minio, plumbito, y plumbato (JP 01/093560), acetato de hierro(III) (JP 61/1 72 852), además sales de cobre y/o complejos metálicos, por ejemplo de alcali, cinc, titanio y hierro (JP 89/005588).

Además, pueden usarse en los procedimientos sistemas de catalizador heterogéneos. Estos son, por ejemplos, óxidos de mezcla a partir de silicio y titanio, que pueden obtenerse mediante la hidrólisis conjunta de silicio y haluros de titanio (JP 54/125617) o dióxidos de titanio con elevada superficie BET >20 m2/g (DE-OS 40 36 594)).

Son otros catalizadores adecuados

a) carbonos activos con superficies determinadas según el procedimiento BET de 200 a 3000 m2/g, que se preparó a partir de serrín y otros desechos de madera, paja, tipos de carbono, cáscaras de frutos secos, alquitranes de aceite mineral, lignina, polisacáridos, poliacrilnitril, huesos, turba o productos de coque a partir de lignitos o carbonos de piedra, preferentemente a partir de madera, celulosa, lignina, asfalto o lignito, turba o coque de carbono de piedra.

b) alumosilicatos, seleccionados del grupo de las zeolitas de fórmula general

$$M_{2/n}\ O\ .\ x\ SiO_2.\ Al_2O_3.\ y\ H_2O$$

en la que

M representa cationes tales como protones o cationes metálicos del sistema periódico de los elementos según Mendeleev,
n representa la valencia del catión,
x representa la relación molar $SiO_2.Al_2O_3$, en la que
x puede ser un número de 1,0-50,0, e
y representa un número de 0-9,

o compuestos similares a la zeolita tales como ALPO y SAPO o silicatos estratificados del tipo caolin, serpentina, montmorillonita y bentonita o “arcillas pilares” o catalizadores de precipitación de SiO_2/Al_2O_3,

c) óxidos de aluminio o y-óxidos de aluminio con superficies determinadas según el procedimiento BET de 2 a 500 m^2/g,

d) óxido/s de metales del grupo IVB del sistema periódico tales como, por ejemplo, óxidos del titanio, circonio o hafnio con superficies determinadas según el procedimiento BET de 2 a 500 m^2/g,

e) metales de fórmula general

$$A_xB_yO_z$$

en la que

A representa un catión metálico mono-, di- y/o trivalente y
B representa un catión metálico tri-, tetra-, penta- y/o hexavalente y
x representa un número de 1 a 4 e
y representa un número de 1 o 2 y
z representa un número de 3, 6, 7 o 9,

f) materiales duros con propiedades a modo de metal (productos primarios de cerámica) de fórmula general

$$A_xB_yC_zD_w$$

en la que

A representa un elemento de los grupos 3 a 10, 13 y 14 del sistema periódico de los elementos (notación IUPAC) y
B representa un elemento de los grupos 13, 14, 15 y 16 con excepción de oxígeno, C representa un elemento de los grupos 14 y 15 y
D representa un elemento de los grupos 14 y 15 y
x representa un número de 1 a 4 e
y representa un número de 1 a 4 y
z representa un número de 0 a 4 y
w representa un número de 0 a 4

procediendo A, B, C y D, en cada caso, de distintos grupos o del mismo grupo de distintos periodos, con la condición de que A sea distinto de aluminio cuando B es carbono y al mismo tiempo z y w son iguales a 0,

g) hidróxidos de mezcla de fórmula general (III)

$$[M(II)_{1-x}\ M(III)_x\ M(IV)_y\ (OH)_2]\ A^{n-}_{z/n} \cdot\ m\ H_2O \qquad (III),$$

en la que

M (II) representa un catión metálico divalente y
M (III) representa un catión metálico trivalente y
M(IV) representa un catión metálico tetravalente y
x representa un número de 0,1 a 0,5 e
y representa un número de 0 a 0,5
z representa 1 + y y
m representa un número de 0 a 1
A representa un anión inorgánico tal como OH^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} o Cl^-.
n representa de 1 a 2

h) compuestos organofosforados, homogéneos o dado el caso unidos a polímeros.

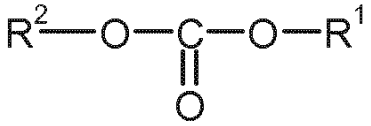
Dado el caso pueden aplicarse los catalizadores homogéneos sobre un vehículo inerte, como se describe en los documentos JP 695219, WO 91/06526, US 5 424 473 y EP 516 355.

Los catalizadores pueden usarse de manera individual o unidos entre sí.

En una forma de realización preferente se usa el catalizador en cantidades del 0,5 al 100 % en peso referido a la cantidad de compuesto monohidroxi (monofenol), en caso de modo de operación completamente continuo o con cargas de 0,1 a 20 g de compuesto monohidroxi (monofenol) por g de catalizador por hora en caso de modo de operación completamente continuo. En otra forma de realización preferente, en particular cuando el catalizador es $TiCl_4$ o $Ti(OPh)_4$, el catalizador puede usarse también con cargas de más de 20 g de compuesto monohidroxi (monofenol) por g de catalizador por hora en un modo de operación completamente continuo.

El catalizador se introduce preferentemente junto con la corriente que contiene el/los compuesto/s de hidroxi aromático/s en forma disuelta o suspendida en la primera columna de reacción. Como alternativa, el catalizador puede dosificarse también de manera separada, por ejemplo, en un alcohol que se corresponde con el alcohol de alquilo o un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos, pueden usarse estos en mezcla con los cuerpos de relleno mencionados, en forma adecuada en lugar de cuerpos de relleno o como apilamiento sobre bases de columna casualmente incorporadas.

Son carbonatos de dialquilo usados en el marco de la invención preferentemente aquellos de fórmula general (IV),



(IV),

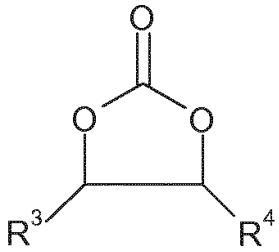
representando R1 y R2 independientemente entre sí alquilo C1-C34 lineal o ramificado, dado el caso sustituido, preferentemente alquilo C1-C6, de manera especialmente preferente alquilo C1-C4. A este respecto, R1 y R2 pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R1 y R2 son iguales.

Alquilo C1-C4 representa en el marco de la presente invención, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, alquilo C1-C6 además por ejemplo para n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metil-butilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etilo-2-metilpropilo, alquilo C1-C34 además por ejemplo para n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo se aplica para el resto alquilo correspondiente por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo. Los restos alquileno en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo correspondientes representan, por ejemplo, los restos alquileno que se corresponden con los restos alquilo anteriores.

Las enumeraciones anteriores deben entenderse a modo de ejemplo y no como una limitación.

Son carbonatos de dialquilo preferentes carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di(n-propilo), carbonato de di(iso-propilo), carbonato de di(n-butilo), carbonato de di(sec-butilo), carbonato de di(terc-butilo) o carbonato de dihexilo. Son especialmente preferentes carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Es muy especialmente preferente carbonato de dimetilo.

Los carbonatos de dialquilo se preparan preferentemente a partir de carbonatos de alquileno cíclico con la fórmula (V):



(V),

Çpudiendo significar en la fórmula R3 y R4 independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C1-C4 sustituido o no sustituido, alquenilo C2-C4 sustituido o no sustituido o arilo C6-C12 sustituido o no sustituido y R3 y R4 junto con los dos átomos de C de tres anillos un anillo carbocíclico saturado con de 5 a 8 miembros de anillo.

Los carbonatos de alquileno cíclicos se hacen reaccionar con alcoholes de fórmula R5-OH,

R5-OH

significando R5 un alquilo C1-C4 de cadena lineal o ramificado.

Como carbonilo halogenado se usa preferentemente fosgeno o bromcarbonilo, de manera especialmente preferente, no obstante, fosgeno. Pueden usarse uno o varios carbonilos halogenados.

El carbonilo halogenado puede contener impurezas, en particular proporciones de gases inertes tales como, por ejemplo, nitrógeno o argón, preferentemente el carbonilo halogenado tiene, no obstante, una pureza de al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos del 95 % en peso, de manera especialmente preferente al menos del 99 % en peso.

Figura 1: Mecanismos de reacción

Figura 2: Régimen de flujo en columnas de burbujas [Wolf-Dieter Deckwer: Reaktionstechnik in Blasensäulen, Salle + Sauerländer, Fráncfort del Meno, 1985, pág. 184, ilustración 7.1]

Figura 3: Esquema de la columna de burbujas

Figura 4: Perfiles de concentración de la fase líquida en el reactor

Figura 5: representación gráfica de la reacción de fosgeno mediante la concentración de fosgeno en la salida de reactor

Ejemplos

En un reactor de columna de burbujas con una longitud de 14 m se introduce a una temperatura de 170 °C un fenol, catalizador y una corriente que contiene fosgeno en la composición de acuerdo con la Tabla 1. Las condiciones de reacción se ajustan en cada caso de tal modo que se obtienen distintas relaciones G/A. A este respecto se determina qué concentración de fosgeno en la salida de reactor está presente en la fase de líquido. El desarrollo de las concentraciones (proporciones de masa) por la longitud de recorrido del reactor a una relación G/A de 0,00896 m/s se muestra en la Figura 4. La Figura 5 muestra el efecto de la disminución significativa del contenido de fosgeno en la salida de reactor en función de la relación G/A. A partir de una relación G/A inferior a 0,010, la reducción de la cantidad de fosgeno en la fase líquida en la salida de reactor aumenta de nuevo significativamente.

Tabla 1

T	°C	170,0	
Masa total	kg/h	37141,3	
FENOL	kg/h | %	23756,9	64,0
$COCl_2$	kg/h | %	9987,8	26,9
DPC	kg/h | %	832,3	2,2
$Ti(OPh)_4$	kg/h | %	1700,0	4,6
SALIFES	kg/h | %	657,2	1,8
Volumen total	m3/h	37,7	

Tabla 2

Ejemplo	Velocidad de conducto vacío G/A	Concentración de fosgeno Longitud de reactor Media	Concentración de fosgeno Salida de reactor
	[m/s]	mg/kg	mg/kg
1*	0,288	1238,7	418,7
2*	0,164	1085,1	302,8
3*	0,087	703,6	107,9
4*	0,033	193,5	5,2
5	0,009	24,0	0,042
6	0,001	8,6	0,004
*: Ejemplo comparativo			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo mediante la reacción de un compuesto hidroxi aromático y un carbonilo halogenado en presencia de un catalizador en al menos un reactor de columna de burbujas, siendo la relación G/A menor que 0,010, representando G la corriente volumétrica de entrada del carbonilo halogenado líquido o disuelto en m^3/s y A la superficie de corte transversal interior de manera ortogonal al eje longitudinal en m^2 y teniendo lugar la reacción bajo presión.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo lugar la reacción en un reactor de columna de burbujas en ausencia de un disolvente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, situándose G/A en el intervalo de 0,0005 [m/s] y 0,0095 [m/s].

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo la relación H/D mayor o igual que 2 y significando H la altura de la fase de líquido en el reactor en el estado sin gas y siendo D el diámetro del reactor.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, ascendiendo el tiempo de permanencia en el reactor en el intervalo de 0,5 a 4 horas, la temperatura en el intervalo de 120 a 220 °C y la presión de 3 a 100 bar.

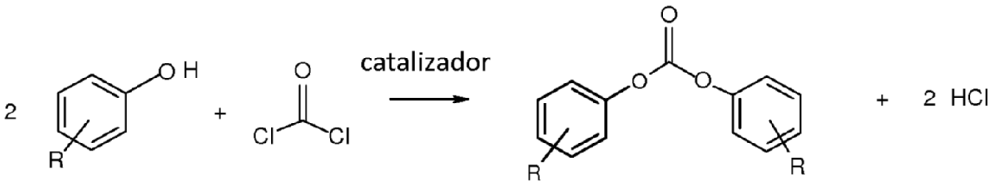
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como carbonilo halogenado se usa fosgeno.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como compuesto hidroxi aromático se usa fenol.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como catalizador se usa piridina o piridina*HCl, $TiCl_4$, $Ti(OPh)_4$ o $AlCl_3$.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la realización del procedimiento se efectúa en al menos dos pasos.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el contenido de fosgeno en la salida de reactor en la fase líquida asciende a menos de 100 ppm.


2
O H
R
+
O
Cl
Cl
catalizador
O
O
O
R
R
+ 2 HCl

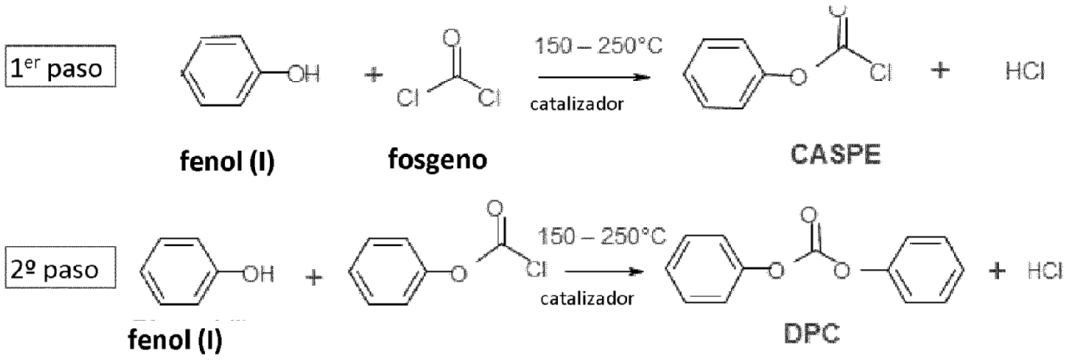

1er paso
OH
+
O
Cl
Cl
150 – 250°C
catalizador
O
O
Cl
+ HCl
fenol (I)
fosgeno
CASPE
2º paso
OH
+
O
O
Cl
150 – 250°C
catalizador
O
O
O
+ HCl
fenol (I)
DPC

Fig. 1

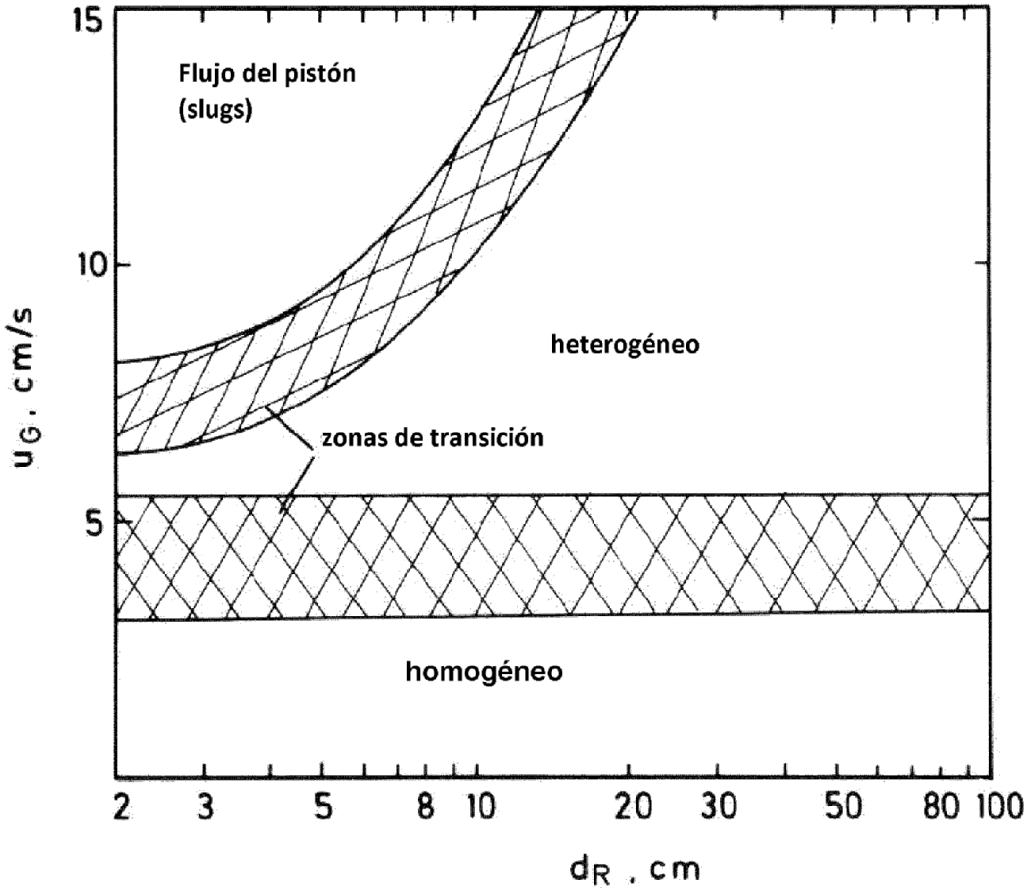

15
10
5
Flujo del pistón
(slugs)
heterogéneo
zonas de transición
homogéneo
u_G , cm/s
2
3
5
8
10
20
30
50
80
100
d_R , cm

Fig. 2

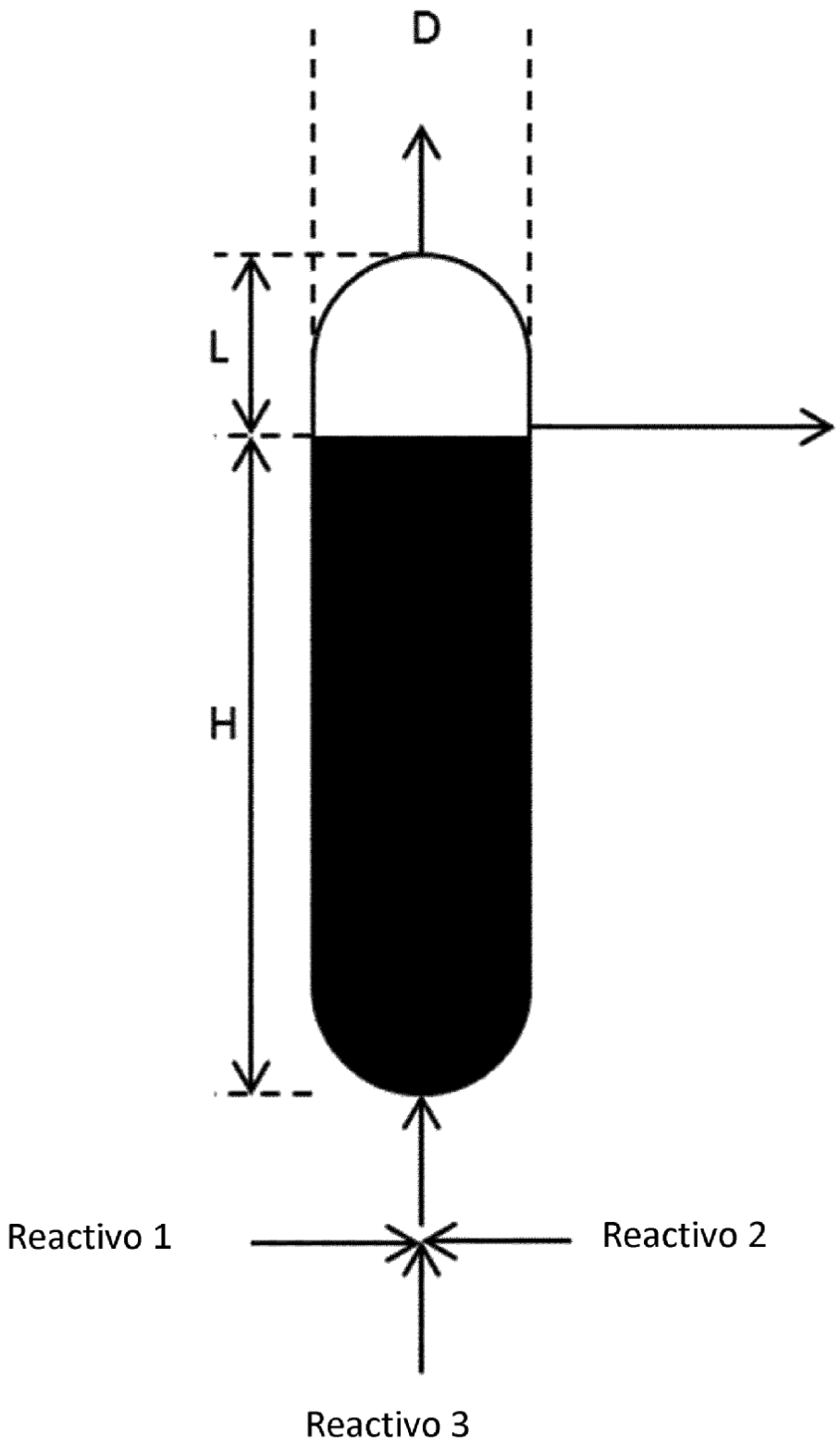


Fig. 3

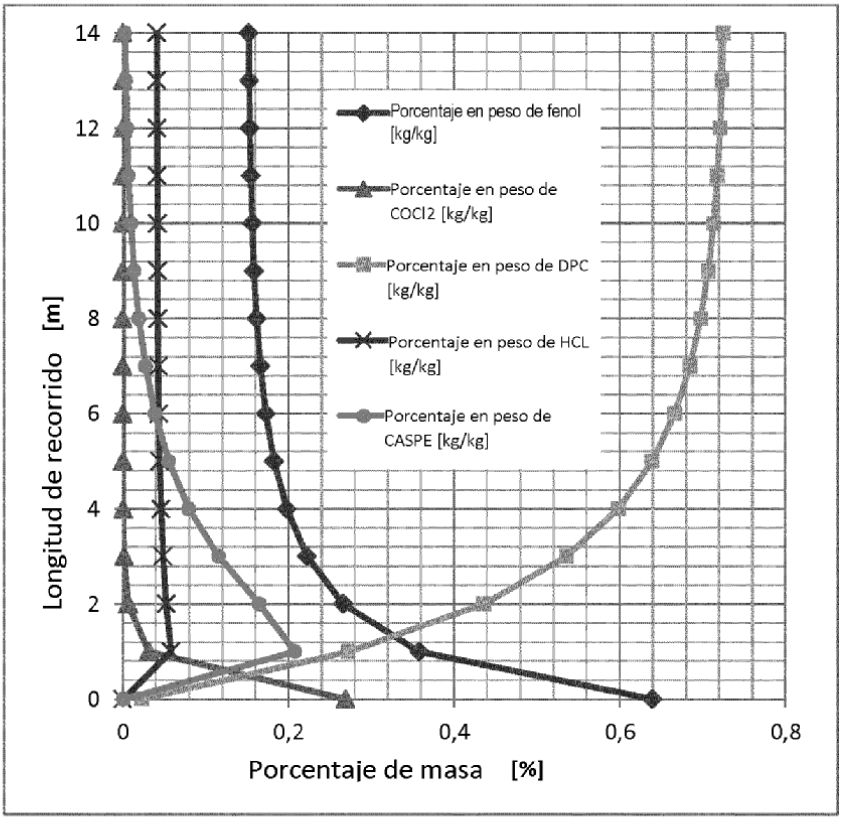

Porcentaje en peso de fenol [kg/kg]
Porcentaje en peso de COCl2 [kg/kg]
Porcentaje en peso de DPC [kg/kg]
Porcentaje en peso de HCL [kg/kg]
Porcentaje en peso de CASPE [kg/kg]
Longitud de recorrido [m]
Porcentaje de masa [%]
0
2
4
6
8
10
12
14
0
0,2
0,4
0,6
0,8

Fig. 4

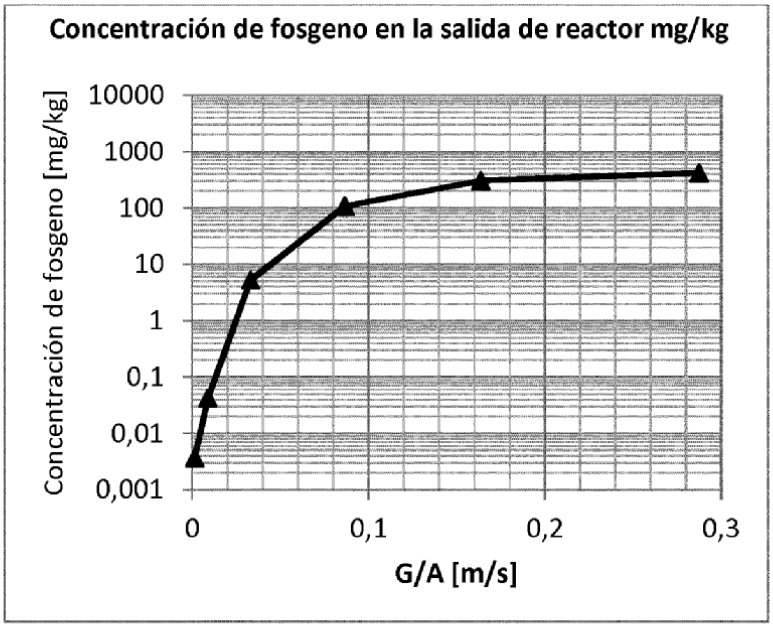

Concentración de fosgeno en la salida de reactor mg/kg
Concentración de fosgeno [mg/kg]
10000
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
0
0,1
0,2
0,3
G/A [m/s]

Fig. 5