(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 648 307**

(51) Int. Cl.:

C07C 68/02 (2006.01)
C07C 68/08 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2012** **PCT/EP2012/063145**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013** **WO13007601**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2012** **E 12734903 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017** **EP 2729441**

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

(30) Prioridad:

08.07.2011 EP 11173302

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

OOMS, PIETER;
RISSE, FRIEDHELM;
DÜX, ANDRE;
BUCHALY, CARSTEN;
LEIBERICH, RICARDA;
RONGE, GEORG;
KRÄMER, KORBINIAN;
SCHELLEN, RALPH;
KÖHLER, KARL-HEINZ y
VANDEN EYNDE, JOHAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 648 307 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).

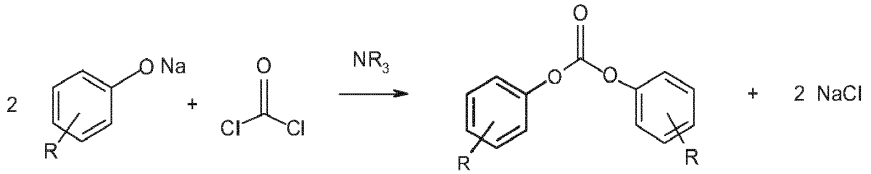
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo

El objeto de la invención, que está definido únicamente por las reivindicaciones es un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de compuestos monohidroxiaromáticos y fosgeno en presencia cantidades definidas de catalizadores seleccionados, que son solubles de manera homogénea en la mezcla de reacción líquida. En particular es un procedimiento para la preparación de carbonato de difenilo (DPC) a partir de fenol y fosgeno al menos parcialmente en fase líquida sin emplear disolventes adicionales, presentando el DPC preparado un contenido reducido de éster de fenilo de ácido salicílico (salol) y el cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción está en su mayor parte libre de fosgeno. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente a temperaturas por encima de 80°C para evitar precipitaciones de DPC formado en forma sólida. La reacción de los eductos puede llevarse a cabo, tanto a presión normal o presión ligeramente reducida, como a presiones aumentadas de hasta 50 bar (a), en las que también se presenta el fosgeno en fase condensada. El DPC preparado según este procedimiento, debido a su alta pureza es especialmente adecuado para la preparación de policarbonatos de alta pureza según el procedimiento de esterificación de masa fundida a partir de DPC y bisfenoles. El cloruro de hidrógeno obtenido en la reacción puede someterse a uno o varios pasos de limpieza de manera que es adecuado para un gran número de posibilidades de uso adicionales, en particular para oxidaciones electroquímicas o térmicas para dar lugar al cloro. Este cloro obtenido de esta manera puede emplearse para la preparación de fosgeno con monóxido de carbono; el fosgeno obtenido puede utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención. El producto final líquido obtenido bajo condiciones de reacción se limpia en varios pasos de destilación de productos secundarios y presenta un contenido de más de 99,8% de DPC. El catalizador empleado en la reacción puede tratarse en este caso de manera que puede volverse a llevar a la reacción en 50 % en peso o más.

Se conocen procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo puros a partir de compuestos monohidroxi aromáticos y fosgeno.

La preparación de carbonatos de diarilo (como p.ej. carbonato de difenilo) se realiza habitualmente mediante un procedimiento continuo mediante preparación de fosgeno y reacción siguiente de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali y un catalizador de nitrógeno en la superficie de límite.



La preparación de carbonatos de diarilo por ejemplo mediante el proceso de límite de fase se conoce principalmente en la bibliografía especializada, véase por ejemplo en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pág. 50/51.

En este caso según el procedimiento de límite de fase los eductos disueltos en disolventes y agua se hacen reaccionar entre sí. La desventaja de este procedimiento radica en la separación destilativa del carbonato de diarilo del disolvente y su reprocesamiento, así como en la fase acuosa que contiene sal común como producto de producción forzosa, para la que hay solamente posibilidades de empleo limitadas y que dado el caso requiere pasos de procesamiento muy costosos.

Por tanto se desarrollaron procedimientos para la denominada fosgenización directa de compuestos monohidroxiaromáticos en los que los eductos fosgeno y el compuesto monohidroxiaromático se hicieron reaccionar en la masa fundida en presencia de catalizadores, aunque sin empleo de disolventes, para dar lugar a carbonatos de diarilo y cloruro de hidrógeno.

De este modo por ejemplo en el documento US 2.362.865 (A) se describe un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo mediante fosgenización directa de monofenoles a temperaturas de 170°C a 250°C empleando fenolatos de Al- o Ti, aunque no está descrita ninguna devolución del catalizador, por no hablar de una influencia de la devolución del catalizado en la formación de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico.

Tanto en el documento EP 10158364.9 no publicando en el momento de esta solicitud como en el documento EP 10158446.4 no publicado se describen igualmente procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo mediante fosgenización directa de monofenoles a temperaturas de 20°C a 240°C empleando halogenuros de metal o fenolatos de metal. No se ha descrito una devolución del catalizador al proceso. También en estas solicitudes no hay ni indicaciones sobre la formación de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico como productos secundarios, como por ejemplo salol, ni hay datos sobre medidas para reducir la formación de tales productos secundarios.

En el documento EP 1 234 845 A se describe igualmente la reacción de monofenoles en la masa fundida a temperaturas de 120°C a 190°C con un fosgeno especialmente puro. Como catalizadores se emplean compuestos que contienen nitrógeno, como por ejemplo piridina en cantidades de 0,1 a 10mMol% con respecto a monofenol

utilizado. Tampoco esta publicación da ninguna indicación sobre una devolución de catalizador al proceso. Queda abierto además en qué cantidad se forman derivados del ácido o-hidroxi-benzoico como productos secundarios, y mediante qué influencia tiene la devolución del catalizador en la formación de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico.

Además hay un número de otros derechos de protección, como por ejemplo los documentos WO 2008/114750 A1, JP 2008-231073 A, JP 2009-114195 A, JP 09-278714 A, JP 09-100256 A, EP 1657272 A1, en los que se describe la reacción de monofenoles a temperaturas más altas en la masa fundida con fosgeno en presencia de catalizadores que contienen nitrógeno de solubilidad homogénea para dar lugar a carbonatos de diarilo.

En el documento WO 95/25083 A1, así como en el documento EP 567 677 A1 se utilizan en cada caso en el medio de reacción compuestos de fósforo de solubilidad homogénea, como por ejemplo fosfitos o fosfinas como catalizadores reacciones de fosgenización directa de monofenoles. También en este caso no hay indicaciones sobre una posible devolución del catalizador así como la influencia de la devolución en derivados del ácido o-hidroxi-benzoico como productos secundarios de la reacción de fosgenización o sobre influencias de los catalizadores utilizados en la formación de tales productos secundarios.

Los procedimientos conocidos por el estado de la técnica no bastan para considerar las altas exigencias económicas y ecológicas y garantizar además altas purezas de los productos que a su vez son sustancias de uso para otros procesos químicos en los que molestarían productos secundarios.

Para DPC hay importantes criterios de pureza en cuanto al empleo adicional para la policondensación con bisfenoles para dar lugar a policarbonatos según el procedimiento de esterificación. Los productos secundarios aptos para la esterificación, como por ejemplo éster de fenilo de ácido salicílico (salol) pueden incorporarse como grupos finales de otro tipo en la cadena de polímeros y tener efectos secundarios impredecibles. Por ejemplo el salol tiene una influencia directa en la calidad del policarbonato preparado a partir del mismo, tal como puede deducirse de la figura 1. Tales compuestos se denominan en lo sucesivo con el término general "derivados del ácido o-hidroxi-benzoico"; esto significa que se trata de un núcleo de carbono aromático uninuclear o polinuclear que además del grupo hidroxilo en la posición orto para dar lugar a un grupo del éster del ácido carboxílico puede contener otros sustituyentes en el núcleo aromático. Por lo tanto se pretende conseguir un contenido lo menor posible de tales compuestos en el carbonato de diarilo.

Sin embargo la fosgenización directa, es decir la fosgenización de fenol en ausencia de disolvente, tiene precisamente la desventaja, en oposición a la fosgenización de fenol en presencia de disolvente, de la formación de estos derivados del ácido o-hidroxi-benzoico.

Por tanto en un procedimiento de fosgenización directa no es deseable una devolución del catalizador dado que por ello de manera forzosa los derivados del ácido o-hidroxi-benzoico se desplazan en círculo y el producto (carbonato de diarilo) se contamina de manera que un experto en la materia, de cara al presente objetivo, no consideraría ninguna devolución del catalizador.

Además de los criterios de pureza para los productos la eficacia del procedimiento de preparación es una característica de procedimiento importante. De este modo, por ejemplo la reacción de fosgeno con fenol en la fase homogénea condensada debido a la elevada concentración del fosgeno en el fenol es notablemente más alta que en la mezcla de dos fases de fosgeno gaseoso y fenol líquido. También el aumento de la temperatura actúa como acelerador en la velocidad de reacción de manera que las temperaturas aumentadas pueden ser ventajosas en el intervalo de 100°C a 250°C, preferentemente 110°C a 220°C. Tales temperaturas contrarrestan no obstante la solubilidad de fosgeno en fenol de manera que es especialmente ventajoso un control de la reacción a una temperatura aumentada bajo presión.

Por tanto se impuso el objetivo técnico de desarrollar un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo según el procedimiento de fosgenización directa en la masa fundida de un monofenol prescindiendo de disolventes adicionales a temperatura aumentada y dado el caso a presión aumentada que se hace funcionar mediante la reducción de evacuación de corrientes (purga) de manera rentable y con una buena calidad constante de los productos finales, en particular mediante la facilitación de un carbonato de diarilo con un contenido de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico (como por ejemplo salol) de menos de 1,5 % en peso , preferentemente de menos de 1,0 % en peso.

El objetivo técnico pudo conseguirse sorprendentemente al devolverse el catalizador a la reacción de la reacción para formar carbonatos de diarilo.

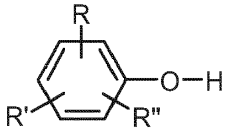
El procedimiento de acuerdo con la invención consta de tres secciones de procedimiento:

A) reacción,
B) procesamiento de cloruro de hidrógeno (opcional)
C) carbonato de diarilo-procesamiento

La figura 4 ofrece una visión general global (procedimiento en su conjunto).

En la sección de procedimiento A), reacción, los eductos se mezclan entre sí en un paso de procedimiento anterior de manera que se presenta una solución de fosgeno en gran parte homogénea en el monofenol fundido; esto puede realizarse dado el caso mediante aplicación de presiones aumentadas en el caso de temperaturas de masa fundida predeterminadas. El término "monofenol" se usa en lo sucesivo para todos los compuestos mono-hidroxi aromáticos, pudiendo tratarse de compuestos mono-hidroxi aromáticos de uninuclerares o polinucleares sustituidos o no sustituidos. Los monofenoles adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son compuestos aromáticos que contienen un grupo OH unido a un núcleo de carbono aromático cíclico. Puede tratarse en este caso de compuestos de carbono aromáticos de uninuclerares o polinucleares o de compuestos heterocíclicos uninuclerares o polinucleares con por ejemplo uno o varios átomos de nitrógeno o de fósforo. Estos compuestos aromáticos pueden contener además uno o varios sustituyentes en diferentes posiciones del núcleo aromático.

En el ámbito de la invención compuesto(s) hidroxi (monofenoles) adecuado(s) aromático(s) que se emplean en el paso (h) son preferentes aquellos de fórmula general (I)



(I)

en la que R, R' y R" pueden ser independientemente entre sí hidrógeno, halógeno o un resto alquilo Ci a C9 ramificado o no ramificado un resto alcoxi carbonilo.

Tales monofenoles aromáticos son por ejemplo: fenol, o-, m- o p-cresol, también como mezcla de los cresoles, dimetilfenol, también como mezcla, pudiendo ser la posición de los grupos metilo discrecional en el anillo de fenol, por ejemplo 2,4-, 2,6-, o 3,4-dimetilfenol, o-, m- o p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, o-, m- o p-etilfenol, o-, m- o p-n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butil-fenol, 4-iso-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-n-octilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, 4-iso-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-naf-til)-fenol, 4-fenoxifenol, 3-pentadecilfenol, 4-tritilfenol, ácido metilsalicílico, ácido etilsalicilico, ácido n-propilsalicílico, ácido iso-propilsalicílico, ácido n-butilsalicílico, ácido iso-butilsalicílico, ácido de terc-butilsalicílico, ácido fenilsalicílico, ácido bencilsalicílico y éster de metilo del ácido salicílico.

Monofenoles preferidos son fenol, 4-terc-butilfenol, bifenil-4-ol y 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol.

Especialmente preferido es fenol.

Los monofenoles utilizados debería presentar una pureza de al menos 99,90 % en peso. Preferiblemente los eductos contienen menos de 300 vol. ppm de agua dado que la ausencia de agua favorece la corrosión de materiales de aparatos.

El monofenol empleado en este caso, además del fenol introducido desde fuera al proceso global, el denominado fenol reciente de los depósitos de reserva, puede contener también monofenol devuelto de corrientes de condensado de los pasos de procedimiento B) y C) o de corrientes de líquido de lavado del paso de procedimiento B). El monofenol devuelto de este tipo puede contener productos secundarios del procedimiento, como por ejemplo cantidades residuales decarbonato de diarilo, cloruro de hidrógeno o éster de ácido arilclorocarbónico, que son inofensivos para la reacción. En la mezcla de los eductos empleada el monofenol se presenta preferentemente en más de la cantidad necesaria estoquiométrica con respecto a fosgeno. La relación molar de monofenol respecto a fosgeno puede variar de 1,5:1 a 4:1, se prefiere una relación molar de 2:1 a 3:1, se prefiere especialmente una relación molar de 2.5:1 a 3:1.

El fosgeno utilizado, para evitar productos secundarios no deseados en los productos finales del procedimiento de preparación, debería presentar una pureza de al menos 99,80 % en peso, preferentemente de 99,96 % en peso; el contenido de tetracloruro de carbono debería ser menor de 50 vol. ppm, preferentemente menor de 15 vol. ppm.

Los catalizadores adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellos que se disuelven de manera homogénea bajo condiciones de reacción en la mezcla de reacción sin ayuda de disolventes adicionales. Tales catalizadores son por ejemplo sales metálicas, como por ejemplo halogenuro de aluminio, halogenuro de circonio o halogenuro de titanio. Catalizadores especialmente preferidos son tetracloruro de titanio, tricloruro de aluminio, o tetracloruro de circonio. Muy especialmente preferido es tetracloruro de titanio y tricloruro de aluminio. Los cloruros metálicos se transforman bajo las condiciones de reacción de manera relativamente rápida total o parcialmente en los fenolatos metálicos correspondientes, como por ejemplo tetrafenolato de titanio que representa entonces los componentes de catalizador activos de disolución homogénea. Los catalizadores empleados según la invención pueden utilizarse en cantidades de 0,001 mol% a 10 mol%, preferentemente en cantidades de 0,01 mol% a 5 mol% y de manera especialmente preferente en cantidades de 0,05 mol% a 2 mol% con respecto a monofenol existente.

Sorprendentemente se descubrió que el contenido de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico en el carbonato de diarilo también en el caso de la utilización repetida del catalizador empleado que se recupera del proceso al final del procedimiento, no aumenta adicionalmente, sino que se estanca (meseta en la figura 2). Una recuperación tal del catalizador puede realizarse por ejemplo mediante devolución de producto de cola desde la última etapa de destilación carbonato de diarilo. Esta utilización repetida de catalizador recuperado en el procedimiento de preparación de carbonato de diarilo de acuerdo con la invención puede realizarse tanto en un procedimiento que funciona de manera discontinua como continua. La figura 2 muestra en el ejemplo de la preparación de carbonato de difenilo en presencia de tetracloruro de titanio como catalizador la formación de salol como producto secundario en función del número de las utilizaciones repetidas de catalizador recuperado en la reacción. En este caso se ve claro que de manera inesperada en la utilización repetida del catalizador la formación de salol no realiza ninguna dependencia lineal entre devolución e impureza, sino que se alcanza una meseta en la que la concentración de derivados del ácido o-hidroxi-benzoico ya no aumenta más.

Los catalizadores se utilizan preferentemente como solución en la masa fundida de monofenol. Tales soluciones pueden también contener cantidades de catalizador que se producen de la sección de procedimiento C) del procesamiento destilativo carbonato de diarilo como producto de cola de carbonato de diarilo y entonces se devuelven con o sin procesamiento de catalizador separado a la reacción como sección de procedimiento A). Un procesamiento de catalizador no es absolutamente necesario por tanto para la devolución del catalizador a la sección de procedimiento A) pero es perfectamente posible. La adición de los catalizadores se realiza como muy temprano tras realizar la mezcla completa de los eductos preferentemente en el reactor, para evitar una reacción prematura de los en la mezcla y con ello un desarrollo prematuro de e cloruro de hidrógeno en una sección de procedimiento inadecuado.

Una devolución de este tipo de cantidades de catalizador desde la sección de procedimiento C) puede efectuarse de manera discrecional con frecuencia; en los denominados procedimientos continuos puede devolverse preferentemente una cantidad parcial continuamente, mientras que una cantidad residual se expulsa como cola de destilación desde el circuito de procedimiento. Si es necesario puede añadirse catalizador reciente de la cantidad de catalizador devuelta. En el procedimiento se devuelven al menos 50 % en peso del catalizador, de manera muy especialmente preferente al menos 75 % en peso y en particular de manera muy especialmente preferente al menos 85 % en peso. Sin embargo, en una forma de realización preferida se devuelven como máximo 99 % en peso del catalizador, preferentemente 95 % en peso.

La concentración del producto secundario en el carbonato de diarilo sorprendentemente tras una devolución de catalizador repetido varias veces o de más duración, se esfuerza por conseguir valores límite de manera que en el caso de una devolución del catalizador de larga duración apenas puede observarse un aumento adicional relativo de la concentración de producto secundario en el carbonato de diario.

En el caso de que se desee un aislamiento del catalizador entonces este depende del tipo del catalizador empleado y en el caso de emplear tetracloruro de titanio puede significar por ejemplo una fosgenización del tetramonofenolato de titanio formado en la cola de destilación o salolato de titanio para formar tetracloruro de titanio. También titanatos con salol son activos catalíticamente. En la utilización de piridina el hidrocloruro de piridina-originado tendría que trasladarse con bases a la piridina libre.

Los eductos monofenol y fosgeno se mezclan entre sí en las relaciones molares indicadas anteriormente o en las relaciones molares preferentes indicadas anteriormente, presentándose el monofenol continuamente como masa fundida y siendo el fosgeno según la presión predominante gaseoso o líquido. Con una presión normal y temperaturas por encima de 60°C se presenta en gran parte una mezcla de dos fases gas-líquido dado que la solubilidad de fosgeno también en monofenoles, al igual que en carbonatos de diarilo disminuye con el aumento de la temperatura, tal como se ilustró en la figura 3 para la solubilidad de fosgeno en fenol.

Por tanto las mezclas de monofenoles y fosgeno fundidos en la fase reacción deben mezclarse y redispersarse de manera muy intensiva para garantizar a través de una renovación suficiente de las superficies límites de fase una reacción suficiente de los eductos. Por lo tanto los eductos a temperatura aumentada a presión normal, preferentemente a presión aumentada hasta 50 bar (a) - significando (a) la presión absoluta - de manera especialmente preferente a presión aumentada a 25 bar (a) y de manera muy especialmente preferente a presiones de 8 a 25 bar (a) se mezclan entre sí y se llevan a reacción. La temperatura en la zona de mezcla debería ascender a al menos la temperatura de fusión del monofenol, sin embargo de manera ventajosa debería alcanzar una temperatura de reacción en el intervalo de 100°C a 250°C.

Tras la mezcla de los eductos finalizada en su mayor parte se agrega a la mezcla preferentemente de uno de los catalizadores anteriormente mencionados preferentemente en la cantidad preferente como solución en el monofenol. Dado que en el caso de las temperaturas y presiones anteriormente mencionadas la reacción de monofenol catalizada con fosgeno para dar lugar al éster de ácido arilclorocarbónico como producto intermedio transcurre muy rápidamente con la división del cloruro de hidrógeno gaseoso, la reacción puede llevarse a cabo preferentemente en varias etapas. La reacción puede controlarse en condiciones adiabáticas, dado que presenta solamente un ligero calor de reacción. En una primera etapa, el así llamado reactor principal, en particular a presión aumentada y preferentemente a temperaturas de 120°C a 230°C, de manera especialmente preferente a temperaturas de 130°C a

210°C y para la preparación de carbonato de difenilo de manera muy especialmente preferente a una temperatura de 160°C a 180°C y en el caso de un tiempo de permanencia de reactor de 5 a 60 min, preferentemente de 5 a 10 min se originan principalmente éster de ácido arilclorocarbónico además de carbonato de diario ya llevado a reacción adicionalmente. En una segunda etapa en un denominado reactor posterior el éster de ácido arilclorocarbónico reacciona a temperaturas algo más altas de preferentemente 170°C a 250°C, de manera especialmente preferente de 190°C a 230°C y de manera muy especialmente preferente de 200°C a 210°C en caso de tiempos de permanencia de reactor de 5 a 60 min, preferentemente de 5 a 20 min con monofenol todavía presente para dar lugar al carbonato de diarilo. En este caso la presión en la segunda etapa en el denominado reactor posterior puede también bajar a de 2 a 20 bar. Una bajada de presión de este tipo puede efectuarse de manera ventajosa en una denominada etapa de vaporización instantánea en la que, como consecuencia de la bajada depresión el gas de cloruro de hidrógeno originado en el reactor principal, puede separarse de manera especialmente adecuada de la masa fundida de reacción. También detrás de la segunda etapa de reacción en el reactor posterior puede tener lugar opcionalmente una etapa de vaporización instantánea para la separación de las cantidades residuales de cloruro de hidrógeno. Puede estar integrada opcionalmente también en la primera columna de destilación de la siguiente sección de procedimiento C), del procesamiento destilativo de carbonato de diarilo y acelerar allí la separación de fase gaseosa y líquida.

Como reactores para la reacción de los eductos bajo las condiciones de reacción indicadas son especialmente adecuados preferentemente reactores continuos, pero también es posible el empleo de depósitos de agitación como reactores discontinuos. Reactores continuos especialmente adecuados son por ejemplo depósitos de agitación en cascada, columnas de burbujas, columnas de platos, columnas de relleno o columnas con estructuras internas para la mezcla del medio de reacción o columnas de destilación de reacción.

Tales columnas pueden combinarse también entre sí, como por ejemplo una columna de burbujas con una columna de rectificación colocada encima, pudiendo introducirse desviándose de la mezcla de los eductos anteriormente descrita, los eductos por separado en diferentes lugares de la combinación de columnas. De este modo por ejemplo en la combinación de columnas anteriormente mencionada puede introducirse el fosgeno en la columna de burbujas inferior y el monofenol junto con el catalizador en la columna de rectificación superior con aproximadamente 10 platos en teoría. El carbonato de diarilo originado se extrae de la columna de burbujas.

Una dosificación correspondientemente separada de los eductos puede realizarse también en una columna de destilación de reacción de tal manera que el fosgeno se introduce en el centro de la columna y que el monofenol junto con el catalizador se introduce en la cabeza de la columna. La mezcla de reacción se extrae de la cola de columna. Tales columnas pueden presentar al menos 5, preferentemente aproximadamente 20 platos.

En otra forma de realización opcional de los reactores los eductos pueden hacerse reaccionar por completo en un reactor principal a presiones de 1 a 25 bar (a) en el caso de un tiempo de permanencia alto, dado el caso más largo, pero a temperaturas más bajas temperaturas en la parte inferior del reactor de preferentemente 120°C a 190°C, de manera especialmente preferente de 160°C a 180°C. En la parte superior del reactor es necesario un calentamiento adicional para realizar en ese lugar temperaturas algo más altas a 250°C, preferentemente a 230°C. La desgasificación extensa de la mezcla de reacción y separación de las fracciones de bajo punto de ebullición puede realizarse a continuación mediante una vaporización instantánea u otra técnica de desgasificación.

Especialmente preferente son columnas de burbujas por las que fluye la mezcla de eductos, tal como ya se ha descrito desde abajo hacia arriba. En este caso en la cabeza de la columna de la columna de burbujas el cloruro de hidrógeno gaseoso y en el extremo superior del trono de la columna se extrae la mezcla de reacción. Esta se alimenta a la siguiente columna de burbujas, que hace las veces de reactor posterior, a través de la base de la columna. De la última columna de burbujas se extrae mezcla de reacción que se ha llevado a reacción por completo en el extremo de un reactor de permanencia y se alimenta a la siguiente sección de procedimiento C), del procesamiento de carbonato de diarilo destilativo. El gas de cloruro de hidrógeno extraído en cada caso en la cabeza de la columna de burbujas se limpia en la siguiente sección de procedimiento B), el procesamiento de cloruro de hidrógeno. Una separación adicional de cloruro de hidrógeno es posible también entre las etapas individuales mediante expansión en una vaporización instantánea y es posible un aumento de presión subsiguiente.

Los materiales de aparatos deben corresponder a las altas exigencias en resistencia frente al cloruro de hidrógeno y fosgeno a altas temperaturas y se seleccionan preferentemente del grupo de las materias primas acero negro, acero fino, aleaciones de acero, aleaciones a base de níquel, (por ejemplo Hastelloy C), cerámica, grafito, materiales recubiertos con esmalte, materiales revestidos con PTFE.

En la sección de procedimiento B), (opcional) del procesamiento de cloruro de hidrógeno, la fase gaseosa originada en la reacción A) se acumula, se separa del producto principal gas de cloruro de hidrógeno, y dado el caso se somete a una reacción adicional para dar lugar carbonato de diarilo y se alimenta a la reacción. El producto principal cloruro de hidrógeno puede destilarse para aumentar la pureza.

Una visión general gráfica de esta sección de procedimiento la proporciona la figura 5 (procesamiento de cloruro de hidrógeno).

En esta sección de procedimiento B se reúnen varias corrientes de sustancias de la sección de procedimiento A) (reacción; véase corrientes 5,7 y 12) y se limpian conjuntamente. El producto principal con las fracciones de bajo punto de ebullición es con 90 % en peso o más el gas de cloruro de hidrógeno; productos secundarios son el monofenol utilizado en el sobrante con más de 5 % en peso, así como trazas de éster de ácido arilclorocarbónico, carbonato de diarilo y fosgeno y como producto secundario a partir del fosgeno trazas de monóxido de carbono y tetracloruro de carbono. Los productos secundarios pueden separarse del producto principal cloruro de hidrógeno a través de diferentes pasos en gran medida, de manera que un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza de más de 99,0 % en volumen, preferentemente de más de 99,9 % en volumen y un contenido residual de fosgeno y/o ésteres del ácido clorocarbónico de menos de 100 vol. ppm, preferentemente de menos de 10 vol. ppm y de manera especialmente preferente de menos de 10 ppb. Igualmente el contenido de compuestos orgánicos en el cloruro de hidrógeno debería ser inferior a 1000 vol. ppm, preferentemente inferior a 50 vol. ppm, en particular el contenido de los hidrocarburos con contenido de cloro debería ser inferior a 50 vol. ppm.

Este objetivo se consigue mediante uno o varios pasos que se describen a continuación. Preferiblemente este objetivo se consigue mediante un proceso de varias etapas.

En una denominada primera etapa de condensación los productos secundarios con un punto de ebullición más alto que el del cloruro de hidrógeno se condensan a temperatura adecuada. En este caso, en particular se eliminan componentes de punto de ebullición más alto que se presentan en una concentración mayor, como monofenoles y carbonatos de diarilo en gran medida a partir del gas de cloruro de hidrógeno que pueden devolverse a la reacción. Esta disposición se logra especialmente bien, cuando además de la temperatura más baja opcional también se aplican presiones aumentadas. Las temperaturas preferentes en la primera etapa de condensación son al menos 80°C, y para la preparación de carbonato de difenilo de manera especialmente preferente 90°C. La presión se ajusta preferentemente en un intervalo de 8 a 25 bar (a), una presión especialmente preferente para la preparación de carbonato de difenilo es 12 bar (a). La condensación de los productos secundarios a partir de la corriente de gas de cloruro de hidrógeno puede realizarse opcionalmente también en varias etapas a diferentes temperaturas y/o presiones.

En el caso de que una temperatura sufrientemente baja o una presión suficientemente alta no pueda realizarse técnicamente, o solo con dificultad, esta primera etapa de condensación puede también omitirse para lavar los productos secundarios en una denominada etapa de lavado de HCl subsiguiente en un aparato adecuado con carbonato de diarilo fundido a partir de la corriente de cloruro de hidrógeno. Si esta etapa de lavado HCl representa la primera etapa de limpieza para el cloruro de hidrógeno evitando la primera etapa de condensación entonces esta etapa de lavado de HCl puede estar configurada también en varias etapas y hacerse funcionar en diferentes niveles de temperatura en descenso para aumentar la eficacia del lavado. En este caso se disuelven muy bien en particular monofenoles en el carbonato de diarilo. También trazas de éster del ácido clorocarbónico y fosgeno pueden hacerse reaccionar en este paso de procedimiento también para dar lugar al carbonato de diarilo cuando el carbonato de diarilo utilizado se extrae para el lavado p.ej. en un lugar adecuado en la siguiente sección de procedimiento C), el procesamiento de carbonato de diarilo. En principio cada corriente de carbonato de diarilo de este sección de procedimiento hasta el carbonato de diarilo destilado es adecuado para la etapa de lavado de HCl, para la reacción de los compuestos de cloro orgánicos mencionados puede ser ventajoso, extraer un catalizador- y la corriente de carbonato de diarilo que contiene fenol para la etapa de lavado de HCl al sección de procedimiento C) para poder llevar a reacción en poco tiempo a los compuestos de cloro orgánicos todavía presentes en el gas de cloruro de hidrógeno.

Un carbonato de diarilo adecuado de este tipo es por ejemplo el producto de cola corriente 13 (véase la figura 4, procedimiento en su conjunto) al final de la sección de procedimiento A) (reacción), que se suministra al procesamiento de la primera etapa de la sección de procedimiento C) (procesamiento de carbonato de diarilo). En este carbonato de diarilo existen cantidades suficientes de catalizador y de fenol. Como alternativa puede emplearse un carbonato de diarilo destilado de manera discrecional para la etapa de lavado de HCl, dado que la solubilidad física de los productos secundarios que van a lavarse en DPC es suficientemente alta. Sin embargo se emplea preferentemente un carbonato de diarilo destilado puro para la etapa de lavado de HCl que se extrae de la corriente de sustancias 27 (véase Fig 3, procedimiento en su conjunto). Para la reacción de los compuestos de cloro orgánicos en la etapa de lavado de HCl, en lugar del carbonato de diarilo como medio de lavado puede emplearse igualmente también el monofenol, dado que también en el monofenol solubilidad física de los productos secundarios que van a lavarse es suficientemente alta. Este monofenol puede ser por ejemplo una corriente secundaria de la corriente de educto de monofenol. En el caso que se desee una reacción de ésteres de cloruro o fosgeno para dar lugar a carbonato de diarilo entonces el monofenol empleado para el lavado puede contener de manera discrecional catalizadores. El lavado HCl con carbonato de diarilo o con monofenol se lleva a cabo preferentemente a temperaturas por encima del punto de fusión del carbonato de diarilo; en la preparación de carbonato de difenilo se prefiere especialmente una temperatura de masa fundida de 95°C. El lavado de HCl puede llevarse a cabo a presión normal o a presión aumentada de 8 a 25 bar (a); en la preparación de carbonato de difenilo se prefiere especialmente 12 bar (a).

En el caso de un lavado de este tipo puede obtenerse un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza de 99,9 % en peso. El porcentaje de fosgeno se sitúa por debajo de 50 vol. ppm, el del éster del ácido clorofórmico se sitúa por debajo del límite de detección y el contenido de fenol se reduce hasta por debajo de 1 vol. ppm.

Esta etapa de lavado de HCl no es absolutamente necesaria y puede evitarse también en el caso de combinaciones discrecionales de otros pasos de procedimiento entre sí.

Para alcanzar altas purezas del gas de cloruro de hidrógeno es especialmente adecuada una destilación de cloruro de hidrógeno. Para poder llevar a cabo una destilación de este tipo con eficiencia de energía, el enfriamiento precedente del cloruro de hidrógeno que va a limpiarse a temperaturas más bajas en una segunda etapa de condensación conectada aguas arriba es útil, pero no absolutamente necesaria. Si se prescinde de esta etapa entonces en la destilación de cloruro de hidrógeno subsiguiente es necesaria una energía correspondientemente más alga que a bajas temperaturas. En esta segunda etapa de condensación, que puede funcionar opcionalmente también a distintos niveles de temperatura y /o presión, las trazas todavía contenidas en el gas de cloruro de hidrógeno en productos secundarios con punto de ebullición más alto se separan, en particular en la aplicación de presiones más altas en el intervalo de 8 a 25 bar (a), en el caso d carbonato de difenilo preferentemente 12 bar (a). Las temperaturas pueden variar en función de las circunstancias técnicas en un intervalo muy amplio desde 25°C sobre cero hasta menos 50°. Esta segunda etapa de condensación es entonces en particular muy recomendable cuando el lavado en la etapa de lavado de HCl se llevó a cabo con monofenol, dado que de este modo la concentración de monofenol existente en la corriente de gas de HCl puede rebajarse notablemente y con ello se alivia la carga de la destilación de HCl. Si se prescinde de esta segunda etapa de condensación, entonces las exigencias de la demanda de energía en la destilación de HCl son de manera correspondiente mucho más altas. Los condensados pueden alimentarse igualmente, como en la primera etapa de condensación de la reacción.

Como cuarta y última etapa del procesamiento de cloruro de hidrógeno en la sección de procedimiento B) la destilación de cloruro de hidrógeno en una forma de realización especialmente preferente es especialmente adecuada para la preparación de cloruro de hidrógeno de alta pureza. Debería llevarse a cabo preferentemente a presión aumentada dado que sino el gasto de energía para el ajuste de temperaturas suficientemente más bajas necesarias alternativamente sería desproporcionadamente alto. Si las etapas de limpieza precedentes se hubieran llevado a cabo a presión normal, entones como muy tarde en esta etapa de limpieza sería muy recomendable una densificación de la corriente de cloruro de hidrógeno a presiones más altas de 8 a 25 bar (a); para la preparación de carbonato de difenilo se prefieren especialmente 12 bar (a). En estas condiciones puede obtenerse un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza de 99,95 % en peso.

Todas las cuatro etapas de la limpieza del cloruro de hidrógeno anteriormente mencionadas en la sección de procedimiento B), en el orden descrito, son especialmente adecuadas según la invención para la preparación de un gas de cloruro de hidrógeno de alta pureza. El cumplimiento de un orden determinado o la ejecución de todas las etapas de procedimiento no es absolutamente necesario, sino que depende del grado de impureza del cloruro de hidrógeno separado de la reacción y del grado de pureza del gas de cloruro de hidrógeno deseado como producto final. Entonces, dado el caso es perfectamente posible, alcanzar el resultado deseado con las etapas de limpieza individuales o una única etapa de limpieza, como se representa a continuación en el ejemplo de la destilación de HCl.

Si las corrientes de sustancias de entrada de la sección de procedimiento A) (reacción; véase corrientes 5,7 y 12) se alimentan sin limpieza previa directamente a la destilación de cloruro de hidrógeno, entonces, en las mismas condiciones de temperatura y presión puede obtenerse igualmente un gas de cloruro de hidrógeno con una pureza de 99,95 % en peso.

Una combinación de las etapas de limpieza puede llevarse a cabo perfectamente en un orden determinado, aunque independiente de la enumeración anteriormente citada para alcanzar un determinado grado de pureza.

Como aparatos para llevar a cabo la primera y segunda etapa de condensación son adecuadas trampas de enfriamiento clásicas con una superficie de intercambiador de calo suficientemente alta para las condiciones de proceso y un dispositivo para la retirada de los condensados en la reacción. Tales trampas de enfriamiento pueden también estar realizadas en varias etapas y dado el caso temperarse de manera diferente. Los aparatos adecuados para la etapa de lavado de HCl son en particular aparatos de funcionamiento continuo, como por ejemplo columnas de burbujas, columnas de platos de campana, columnas de cuerpos de relleno, columnas empacadas, columnas con estructuras internas, en los que el líquido de lavado se conduce desde arriba en la dirección contraria al gas de cloruro de hidrógeno. También los agitadores de funcionamiento continuo, como por ejemplo mezcladores sedimentadores o también agitadores de funcionamiento discontinuo son adecuados en un principio.

La destilación de cloruro de hidrógeno puede efectuarse en columnas de destilación o columnas de rectificación con estructuras internas de columna adecuadas.

Los materiales para los aparatos anteriormente mencionados deben corresponderse con las altas exigencias en resistencia frente al cloruro de hidrógeno a altas temperaturas y se seleccionan preferentemente del grupo de acero negro, acero fino, aleaciones de acero, aleaciones a base de níquel, (por ejemplo Hastelloy C), cerámica, grafito, materiales recubiertos con esmalte, materiales revestidos con PTFE.

<u>En la sección de procedimiento</u> C) <u>del procesamiento de carbonato de diarilo</u> se acumulan los componentes de punto de ebullición más alto en la reacción A), se separan y dado el caso se devuelven a la reacción; el producto

principal se limpia en este caso hasta que se obtiene un carbonato de diarilo con una pureza de más de 99,0 % en peso, preferentemente de más de 99,8 % en peso.

Una visión general gráfica de esta sección de procedimiento la proporciona la figura 6. (procesamiento de carbonato de diarilo)

Para ello el producto de reacción líquido, como producto de cola se traslada desde el reactor de permanencia o como producto de cola desde la etapa de vaporización instantánea que le sigue opcionalmente de la sección de procedimiento A) a la primera etapa de destilación de la sección de procedimiento C). El producto de reacción líquido contiene como producto principal el carbonato de diarilo y como componentes secundarios esenciales monofenol, así como un % en peso reducido de catalizador y cloruro de hidrógeno y se libera en la primera etapa de destilación a temperaturas de como máximo 250°C, preferentemente de 180°C a 210°C y presiones de 0,5 a 3,0 bar (a), preferentemente de 0,8 a 1,0 bar (a) de cloruro de hidrógeno. Este cloruro de hidrógeno se alimenta a la primera etapa de condensación en la sección de procedimiento B), el procesamiento de cloruro de hidrógeno.

En lugar de una destilación como primera etapa de procedimiento puede también emplearse una vaporización instantánea de monofenol que puede llevarse dado el caso también en varias etapas. El objetivo de esta vaporización instantánea, que en una forma de realización preferida representa la segunda etapa de procedimiento es la separación de fenol en gran medida del producto principal carbonato de diarilo, para aliviar la carga de la die etapa de destilación de monofenol subsiguiente. En las condiciones de vaporización instantánea de 150°C a 250°C, preferentemente de 170°C a 200°C a una presión de 0,1 a 1,0 bar (a), preferentemente de 0,2 a 0,5 bar (a) se provoca, además de la vaporización de monofenol también una vaporización del cloruro de hidrógeno en gran medida. Los vapores desprendidos de monofenol pueden devolverse directamente sin limpieza adicional a la reacción. El gas de cloruro de hidrógeno se alimenta a la primera etapa de condensación en la sección de procedimiento B), del procesamiento de cloruro de hidrógeno.

En lugar de la vaporización instantánea, como segunda etapa de procedimiento tras la primera etapa de destilación para eliminar el cloruro de hidrógeno, puede también puede realizarse una segunda destilación clásica del producto de cola desde la primera etapa de destilación para la eliminación de monofenol en gran medida en condiciones similares, tal como se describe anteriormente para la vaporización instantánea. Se pretende liberar completamente de trazas de cloruro de hidrógeno, como muy tarde hasta la segunda etapa de procedimiento en la sección de procedimiento C), el producto de cola de carbonato de diarilo líquido independientemente del tipo de la técnica de vaporización.

El producto de cola de la segunda etapa de procedimiento, que está libre de cloruro de hidrógeno y solamente contiene todavía constituyentes de monofenol así como catalizadores, en la tercera etapa de procedimiento subsiguiente, la destilación de monofenol, se libera casi por completo de productos secundarios de sencilla ebullición, esencialmente monofenol. La destilación se realiza columnas de destilación o de rectificación habituales a temperaturas de cola de hasta 250°C, preferentemente de 180°C a 210°C y una presión de menos de 50 mbar (a), preferentemente a 10 a 30 mbar (a). Estas corrientes de vapores desprendidos de monofenol pueden alimentarse sin limpieza adicional directamente a la reacción.

Este producto de cola de la tercera etapa de procedimiento se libera en la cuarta etapa de procedimiento siguiente, la destilación de carbonato de diarilo, a temperaturas de cola de como máximo 210°C y una presión de menos de 15 mbar (a) de fracciones de alto punto de ebullición, como por ejemplo los constituyentes de catalizadores, mediante destilación. En una destilación de este tipo puede extraerse el carbonato de diarilo de alta pureza con un contenido de más de 99,5 % en peso, preferentemente de más de 99,8 % en peso por ejemplo en la corriente lateral o por encima de la cabeza columna de destilación. El carbonato de diarilo obtenido de esta manera como producto principal del procedimiento de preparación contiene también trazas de derivados del ácido orto-hidroxi-benzoico en cantidades de menos de 0,5 % en peso, preferentemente de menos de 0,2 % en peso, dado que debido a la pequeña diferencia de punto de ebullición respecto al carbonato de diarilo técnicamente es muy difícil una separación destilativa completa de estos productos secundarios del producto principal. La concentración de estos productos secundarios en el carbonato de diarilo destilado se reduce mediante formación de complejos por ejemplo con catalizadores de titanio, por lo que estos productos secundarios permanecen entonces como componentes de alto punto de ebullición en la cola de destilación. En la cabeza de esta columna se expulsan todavía trazas de fracciones de bajo punto de ebullición y se alimentan a la reacción. En el caso de temperaturas de cola preferidas de como máximo 210°C, para evitar reacciones de composición en una medida mayor en la cola de la columna permanecen dado el caso en cantidades no despreciables de carbonato de diarilo en la cola de la columna, que disminuyen el rendimiento de carbonato de diarilo.

Por tanto la cola de la columna de destilación de carbonato de diarilo puede alimentarse opcionalmente a una quinta etapa de procedimiento, la vaporización de carbonato de diarilo, en la que según el principio de vaporización de capas delgadas, con tiempos de permanencia cortos, de un vacío de preferentemente menos de 15 mbar (a) y a temperaturas de más de 210°C se recupera una cantidad suficiente de carbonato de diarilo desde el producto de cola de la cuarta etapa de procedimiento. Este carbonato de diarilo recuperado de esta manera que puede contener todavía trazas de productos secundarios de punto de ebullición más alto, se devuelve a la cuarta etapa de procedimiento preferentemente para una limpieza adicional a la columna de destilación de carbonato de diarilo. El

producto de cola que queda ahora en la quinta etapa de procedimiento contiene en gran parte constituyentes de catalizador que, según el catalizador utilizado, son todavía activos catalíticamente y se emplean de nuevo directamente o tras un procesamiento adicional y pueden devolverse total o parcialmente a la reacción. En el empleo de tetracloruro de titanio como catalizador se forma el tetramonofenolato de titanio o el éster mezclado con los derivados del ácido orto-hidroxi-benzoico, que se forman como productos secundarios y se unen igualmente al titanio y permanecen como fracciones de alto punto de ebullición en la cola las destilaciones.

Todas las etapas de las cinco anteriormente mencionadas del procesamiento de carbonato de diarilo en la sección de procedimiento C) son especialmente adecuadas en el orden descrito según la invención para la preparación de un carbonato de diarilo de alta pureza. No obstante, el cumplimiento de los órdenes determinados o la ejecución de todas las etapas de procedimiento no es absolutamente necesario, sino que dependen del porcentaje de sobrantes del monofenol, del tipo del catalizador y de la cantidad de productos secundarios en la mezcla de reacción obtenida de la reacción, así como del grado de pureza deseado del carbonato de diarilo como producto final. De este modo es perfectamente posible dado el caso alcanzar el resultado deseado con las etapas de limpieza individuales o una única etapa de limpieza. También en este caso puede realizarse perfectamente una combinación de las etapas de limpieza en un orden determinado, aunque independiente de la enumeración citada anteriormente para alcanzar determinados grados de pureza.

Los aparatos de destilación adecuados en la sección de procedimiento C) el procesamiento de carbonato de diarilo, son por ejemplo columnas de platos de campana, columnas de relleno, columnas empacadas, columnas de pared divisoria, columnas con estructuras internas adecuadas para el aumento de la superficie líquida, vaporizadores de capas delgadas o vaporizadores instantáneos.

La presión negativa para las etapas de destilación se genera habitualmente mediante bombas de vacío de anillo líquido. Igualmente también puede generarse mediante radiadores de vapor que se hacen funcionar con el carbonato de diarilo empleado en este procedimiento o con el fenol empleado en este procedimiento.

la figura 1	influencia de la concentración de salol en el índice colorímetro del policarbonato
la figura 2	muestra la relación entre número de devoluciones de catalizador y concentración de salol para la utilización de dos cantidades diferentes de tetracloruro de titanio en la síntesis de carbonato de difenilo a partir de fenol y fosgeno.
la figura 3	muestra la solubilidad de fosgeno en fenol.
la figura 4	visión general del procedimiento en su conjunto.
la figura 5.a	muestra visión general gráfica del procesamiento de cloruro de hidrógeno, condensación de 2 etapas
la figura 5.b	muestra visión general gráfica del procesamiento de cloruro de hidrógeno (solo destilación)
la figura 5.c	procesamiento de cloruro de hidrógeno (todas las etapas)
la figura 6	muestra visión general gráfica del procesamiento de carbonato de diarilo (paso C)

En las figuras 4, 5.a y 5.b <u>las letras con paréntesis</u> tienen el siguiente significado:

A) es la sección de procedimiento "reacción"
B) es la sección de procedimiento "procesamiento de cloruro de hidrógeno"
C) es la sección de procedimiento "procesamiento de carbonato de diarilo".

Las letras en las casillas rectangulares tienen el siguiente significado:

A:	unidad de mezcla de eductos
B:	reactor principal
C:	etapa de desgasificación
D:	reactor posterior
E:	reactor de permanencia
F:	desgasificación-o etapa de vaporización instantánea
G:	primera etapa de condensación
H:	lavado de cloruro de hidrógeno
I:	segunda etapa de condensación
J:	destilación de cloruro de hidrógeno
K:	primera destilación (destilación de bajo punto de ebullición)
L:	vaporización instantánea
M:	destilación de monofenol
N:	destilación de carbonato de diarilo
O:	vaporizador de carbonato de diarilo (vaporizador de películas delgadas)
P:	(opcional) vasija de solución de catalizador
Q:	condensador
R:	lavado de fracciones de bajo punto de ebullición

Los números en las líneas señalan las siguientes corrientes de sustancias:

1: fosgeno
2: catalizador reciente
3: monofenol reciente
4: mezcla de monofenol-fosgeno
5: cloruro de hidrógeno + fracciones de bajo punto de ebullición
6: mezcla de reacción
7: cloruro de hidrógeno + fracciones de bajo punto de ebullición
8: mezcla de reacción
9: cloruro de hidrógeno + fracciones de bajo punto de ebullición
10: mezcla de reacción
11. mezcla de reacción
12: cloruro de hidrógeno + fracciones de bajo punto de ebullición
13: mezcla de reacción
14: condensado de monofenol
15: cloruro de hidrógeno
16: salida de lavado de DPC
17: cloruro de hidrógeno
18: cloruro de hidrógeno
19: producto final de cloruro de hidrógeno
20: producto de cola de la destilación de cloruro de hidrógeno
21: corriente de vapores desprendidos de fracciones de bajo punto de ebullición
22: carbonato de diarilo
23: carbonato de diarilo
24: carbonato de diarilo
25: vapores desprendidos de fracciones de bajo punto de ebullición
26: carbonato de diarilo
27: producto de carbonatos de diarilo
28: producto de cola de carbonato de diarilo
29: condensado de carbonato de diarilo
30: sal de catalizador en el producto de cola de carbonato de diarilo
31: expulsión de cola de carbonato de diarilo
32: devolución de solución de catalizador.

Ejemplos:

Determinación del contenido de salol

Se determina salol (éster de fenilo del ácido o-hidroxi-benzoico) en las muestras de carbonato de difenilo en los ejemplos en A) con cromatografía de gases tras la hidrólisis del complejo de titanio-salol con agua antes de la destilación del carbonato de difenilo. De esta manera puede detectarse toda la cantidad formada del producto secundario salol en el carbonato de difenilo; de lo contrario una parte del salol formado permanece unida al complejo titanio y se retira por tanto de la detección como producto secundario en el carbonato de difenilo tras su destilación.

YI

La determinación de las características ópticas de las masas para moldeo de acuerdo con la invención sucede mediante medición del denominado *yellowness-index* (YI, índice de amarilleamiento) en cuerpos de prueba normalizados (60 x 40x 4 mm) según la ASTM E313. La preparación de los cuerpos de prueba normalizados se realiza a una temperatura de la masa de 300 °C y a una temperatura de herramienta de 90 °C.

A) influencia de la devolución de catalizador de titanio en la formación de salol (éster de fenilo del ácido o-OH-benzoico) como producto secundario en carbonato de difenilo:

Ejemplo 1, ajeno a la invención

En un recipiente rompeolas de 250ml con frita para entrada de gas (2 = 40-100 µm), agitador magnético, sensores térmicos de cola, refrigerador de flujo de retorno intensivo, septo para toma de muestras y baño de calentamiento de aceite con control térmico se depositaron 141,2 g (1,5 Mol) de fenol y 355,7 mg (1,875 mMol) de tetracloruro de titanio (0,125 Mol% respecto a fenol) como catalizador y se calentaron a 160°C. Durante un periodo de tiempo de 2 horas a una temperatura de cola de 160°C 88g (0,89 Mol) de fosgeno (relación molar: fenol respecto a fosgeno como 1,68 a 1) se introdujo a través de un medidor de flujo másico. A continuación la frita para entrada de gas se lavó otras 2h con gas N2 y la temperatura de cola de 160°C se rebajó lentamente a 90°C. Después mediante el septo se tomó una muestra para la determinación de pureza GC. Después se agitó con poco gaseado de N2 de nuevo 1h a 90°C y después se tomó una 2 muestra de control para el análisis GC. Después la mezcla de reacción se destiló a un vacío de menos de 30 mbar (a) y a una temperatura de cola de 210°C, destilándose fracciones de

bajo punto de ebullición y carbonato de difenilo. El producto de cola que contiene catalizador se utilizó de nuevo para ensayos sucesivos para comprobar la capacidad de reutilización de esta composición de catalizador.

Las muestras GC se agitaron antes de la medición en RT a conciencia con agua, para liberar salol de los compuestos complejos con titanio.

Contenido de salol con respecto a DPC:0,4 % en peso.

Ejemplo 2, ajeno a la invención

Como el ejemplo 1. pero con 177,8 mg (0,937 mMol) de tetracloruro de titanio (0,0625 % en moles con respecto a fenol); contenido de salol con respecto a DPC:0,3 % en peso.

Ejemplo 3., 1ª devolución de catalizador

Como en el ejemplo 1. pero con utilización de la cola de destilación que contiene catalizador y tras el aporte del contenido de catalizador con tetracloruro de titanio reciente en el contenido total de catalizador de titanio de 1,875 mMol (0,125 % en moles con respecto a fenol); contenido de salol con respecto a DPC:0,7 % en peso.

Ejemplo 4. a 7., 2ª a 5ª devolución de catalizador

Como el ejemplo 3. con utilización repetida de la cola de destilación que contiene catalizador y tras aporte del contenido de catalizador con tetracloruro de titanio reciente en un contenido total de catalizador de titanio de 1,875 mMol (0,125 % en moles con respecto a fenol);
contenido de salol con respecto a DPC en 2ª devolución de catalizador: 1,0 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 3ª devolución de catalizador: 1,2 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 4ª devolución de catalizador: 1,2 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 5ª devolución de catalizador: 1,1 % en peso.

Ejemplo 8., 1ª devolución de catalizador

Como el ejemplo 2. Pero con utilización de la cola de destilación que contiene catalizador y tras aporte del contenido de catalizador con tetracloruro de titanio reciente en un contenido total de catalizador de titanio de 0,937 mMol (0,0625 % en moles con respecto a fenol); contenido de salol con respecto a DPC:0,6 % en peso.

Ejemplo 9. a 17., 2ª a 10ª devolución de catalizador

Como el ejemplo 8. con utilización repetida de la cola de destilación que contiene catalizador y tras aporte del contenido de catalizador con tetracloruro de titanio reciente en un contenido total de catalizador de titanio de 0,937 mMol (0,0625 Mol% con respecto a fenol);
contenido de salol con respecto a DPC en 2ª devolución de catalizador: 0,8 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 3ª devolución de catalizador: 0,9 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 4ª devolución de catalizador: 0,9 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 5ª devolución de catalizador: 0,9 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 6ª devolución de catalizador: 0,8 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 7ª devolución de catalizador: 0,8 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 8ª devolución de catalizador: 0,8 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 9ª devolución de catalizador: 0,7 % en peso. contenido de salol con respecto a DPC en 10ª devolución de catalizador: 0,8 % en peso.

Los datos se resumen a continuación mediante tablas (tabla 1):

Tabla 1

% en peso de salol en DPC como función de la cantidad de tetracloruro de titanio en % en moles con respecto a fenol y al número de devoluciones de catalizador	0,125 mol%	0,0625 mol%
devolución 0 de catalizador	0,4	0,3
1ª devolución de catalizador	0,7	0,6
2ª devolución de catalizador	1,0	0,8
3ª devolución de catalizador	1,2	0,9
4ª devolución de catalizador	1,2	0,9
5ª devolución de catalizador	1,1	0,9

(continuación)

% en peso de salol en DPC como función de la cantidad de tetracloruro de titanio en % en moles con respecto a fenol y al número de devoluciones de catalizador	0,125 mol%	0,0625 mol%
6ª devolución de catalizador		0,8
7ª devolución de catalizador		0,8
8ª devolución de catalizador		0,8
9ª devolución de catalizador		0,7
10ª devolución de catalizador		0,8

B) preparación del policarbonato en la masa fundida

De una vasija se bombearon 15927 kg/h de mezcla de masa fundida, compuesta de 7798 kg de DPC/h (36402mol/h) y 8128 kg de una mezcla/h de BPA/fenol, mediante adición de 6,35 kg/h de solución de catalizador mediante un intercambiador de calor, se calentaron a 190 °C y se condujeron a través de una columna de permanencia. El tiempo de permanencia medio ascendía a 45 min. La mezcla de catalizador se componía de 0,52 kg del educto de fenil de fenolato de tetrafenil-fosfonio con fenol (contienen 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenil-fosfonio 0,786 mol) disuelto en 4,5 kg de fenol. La mezcla de BPA/fenol se componía de 92,66 % en peso de BPA (32990 mol) y 7,34 % en peso de fenol (6339 mol). LA relación DPC/BPA asciende a 1,103 (mol/mol).

La masa fundida se condujo entonces a través de una válvula de expansión en un separador a 236 mbar. La masa fundida que sale se calentó en un evaporador de película descendente igualmente a 236 mbar de nuevo a 190 °C y se recogió en una vasija. Tras un tiempo de permanencia medio de 30 min se bombeó la masa fundida en las dos etapas siguientes de la misma estructura. Condiciones de la 2ª/3ª etapa son 95 / 50 mbar; 227 / 273 °C y 35 / 40 minutos.

El oligómero originado se condensó adicionalmente en un reactor de cesta unido (reactor 1) en una presión de 7 mbar y una temperatura de 274 °C y un tiempo de permanencia medio de 120 min. A continuación la masa fundida se condensó adicionalmente en un segundo reactor de cesta (reactor 2) a 290 °C y una presión de 0,8 mbar y un tiempo de permanencia medio de 120 min, se descargó del reactor y se granuló.

Para examinar la influencia respectiva del salol sobre el índice colorímetro YI se añadió de manera correspondiente una cantidad de salol a la mezcla de masa fundida.

Los resultados se resumen en tabla 2 así como en la figura 1.

Tabla 2

salol	índice colorímetro
% en peso	
0	0,37
0,01	0,4
0,05	0,42
0,1	0,44
0,5	0,48
1	0,63
2,5	1
5	1,5

C) desarrollo del procedimiento para la preparación de carbonato de difenilo purificado:

Las figuras explican el desarrollo del procedimiento de acuerdo con la invención en su conjunto en el ejemplo de la preparación de carbonato de difenilo (DPC) a partir de fenol y fosgeno empleando tetracloruro de titanio como

catalizador en una forma de realización especialmente preferida sin limitarse la invención a este desarrollo del procedimiento. La figura 4 ofrece una visión general del procedimiento en su conjunto con las secciones de procedimiento A) a C), tal como se han descrito anteriormente.

El procesamiento del DPC preparado en la sección de procedimiento A), la reacción, se realiza en la sección de procedimiento C), que se explica con más detalle con la figura 6.

La mezcla de reacción que contiene DPC que se produce de la última etapa de reacción F (fracciones de bajo punto de ebullición-etapa de vaporización instantánea) se alimenta como corriente de sustancias 13 a las fracciones de bajo punto de ebullición-columna de destilación K en la que se eliminan casi completamente sustancias como HCl, CO, CCl_4 y fosgeno y como corriente de sustancias 21 se alimentan a la etapa de compresión Q y adicionalmente como corriente 33 a la absorción de HCl R. La corriente de sustancias 22 liberada en K de las fracciones de bajo punto de ebullición se alimenta a la etapa de vaporización instantánea de fenol L para la eliminación en gran parte de fenol que se devuelve como corriente de sustancias 25 a través de la absorción de HCl R de nuevo a la reacción. El DPC limpiado de esta manera se alimenta como corriente de sustancias 23 a la destilación de fenol M, donde en una destilación fina se eliminan las últimas trazas de fracciones de bajo punto de ebullición, como en particular fenol (como corriente 25). El DPC limpiado de esta manera se alimenta ahora como corriente de sustancias 24 a la destilación de DPC N en la que el DPC se libera de manera destilativa de las fracciones de alto punto de ebullición y abandona el proceso como producto final 27 de alta pureza. Las fracciones de alto punto de ebullición se alimentan como corriente de sustancias 28 al evaporador de DPC O que tiene la tarea de minimizar las pérdidas de DPC, y se devuelve en el DPC recuperado como corriente de sustancias 29 a la columna de destilación de DPC N. La cola que queda en el evaporador de DPC O puede devolverse o total o parcialmente a la reacción dado que contiene éster de titanio activo catalíticamente poco volátil, o puede desecharse.

El contenido de salol de las corrientes de sustancias anteriormente mencionadas se representa en la tabla 3.

Tabla 3

corriente	contenido de salol (% en peso)
13	2,02
22	2,06
23	2,36
24	0
25	0,06
27	0
28	0
29	0
30	0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo mediante reacción de compuestos monohidroxiaromáticos con fosgeno en la masa fundida en presencia de uno o varios ácidos de Lewis como catalizador(es) y sin adición de disolvente adicional, **caracterizado porque** el o los catalizador(es) se devuelve (devuelven) en un 50 % en peso o más a la etapa de reacción del procedimiento desde una etapa de procesamiento del procedimiento.

2. Procedimiento según la reivindicación 1.), **caracterizado porque** el catalizador se separa en el procesamiento como producto de cola, que puede contener constituyentes adicionales con alto punto de ebullición, y se devuelve a la etapa de reacción del procedimiento.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1.) o 2.), **caracterizado porque** el procedimiento se realiza de manera continua.

4. Procedimiento según la reivindicación 1.), **caracterizado porque** el catalizador es tetracloruro de titanio, tetrafenolato de titanio o tricloruro de aluminio, o derivados de estos compuestos.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1.), 2.) o 3.), **caracterizado porque** el catalizador o una mezcla de al menos dos catalizadores está seleccionado del grupo de los compuestos de titanio, circonio y aluminio.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1.) a 5.), **caracterizado porque** la reacción de compuestos monohidroxiaromáticos con fosgeno en presencia de al menos un catalizador se lleva a cabo a presiones de 8 a 20 bares y temperaturas de 120 °C a 230 °C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1.) a 6.), **caracterizado porque** el cloruro de hidrógeno formado en el procedimiento se somete a al menos una medida de limpieza, seleccionada del grupo de condensación, lavado o destilación.

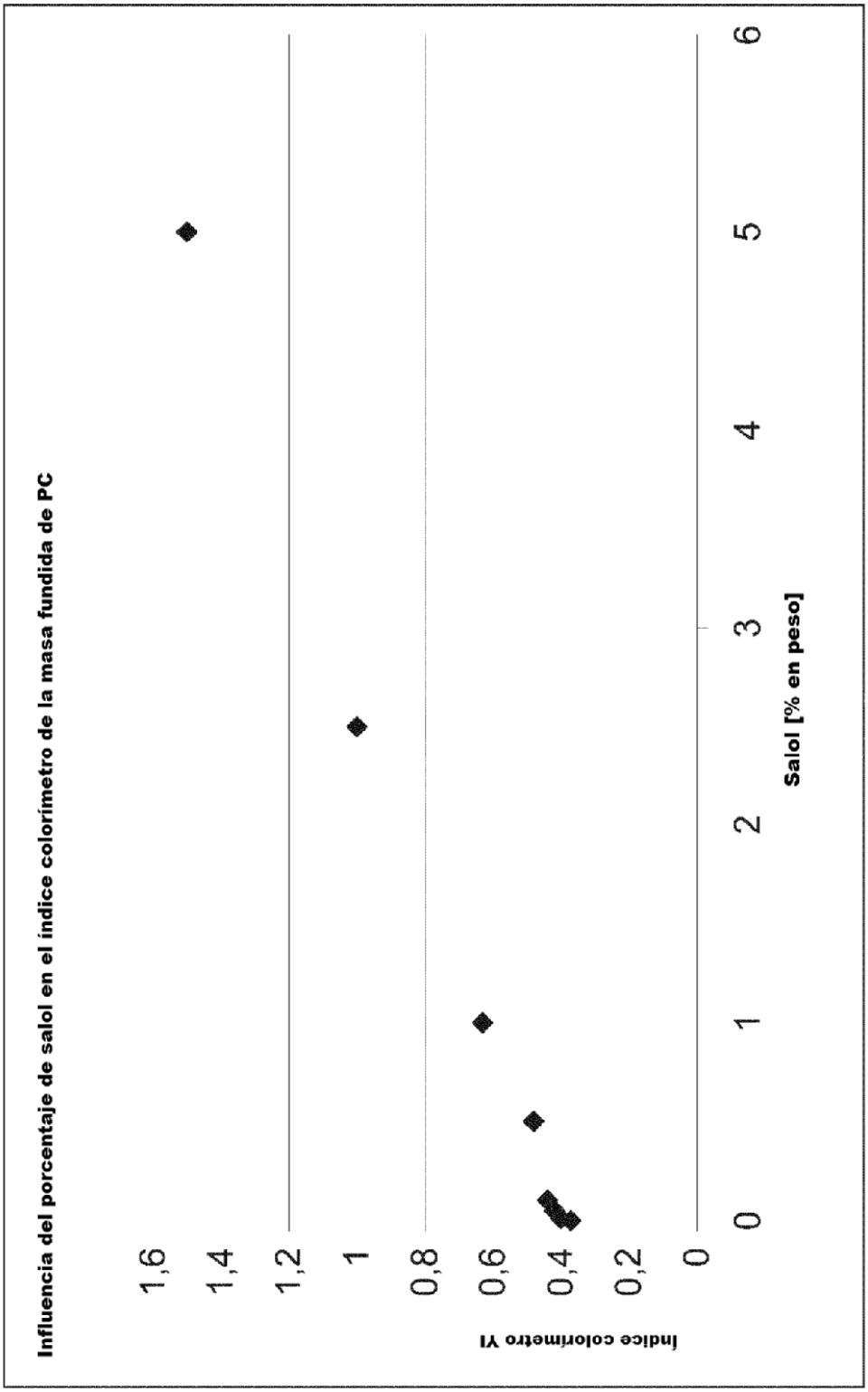

Influencia del porcentaje de salol en el índice colorímetro de la masa fundida de PC
Índice colorímetro YI
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
1
2
3
4
5
6
Salol [% en peso]

Fig. 1

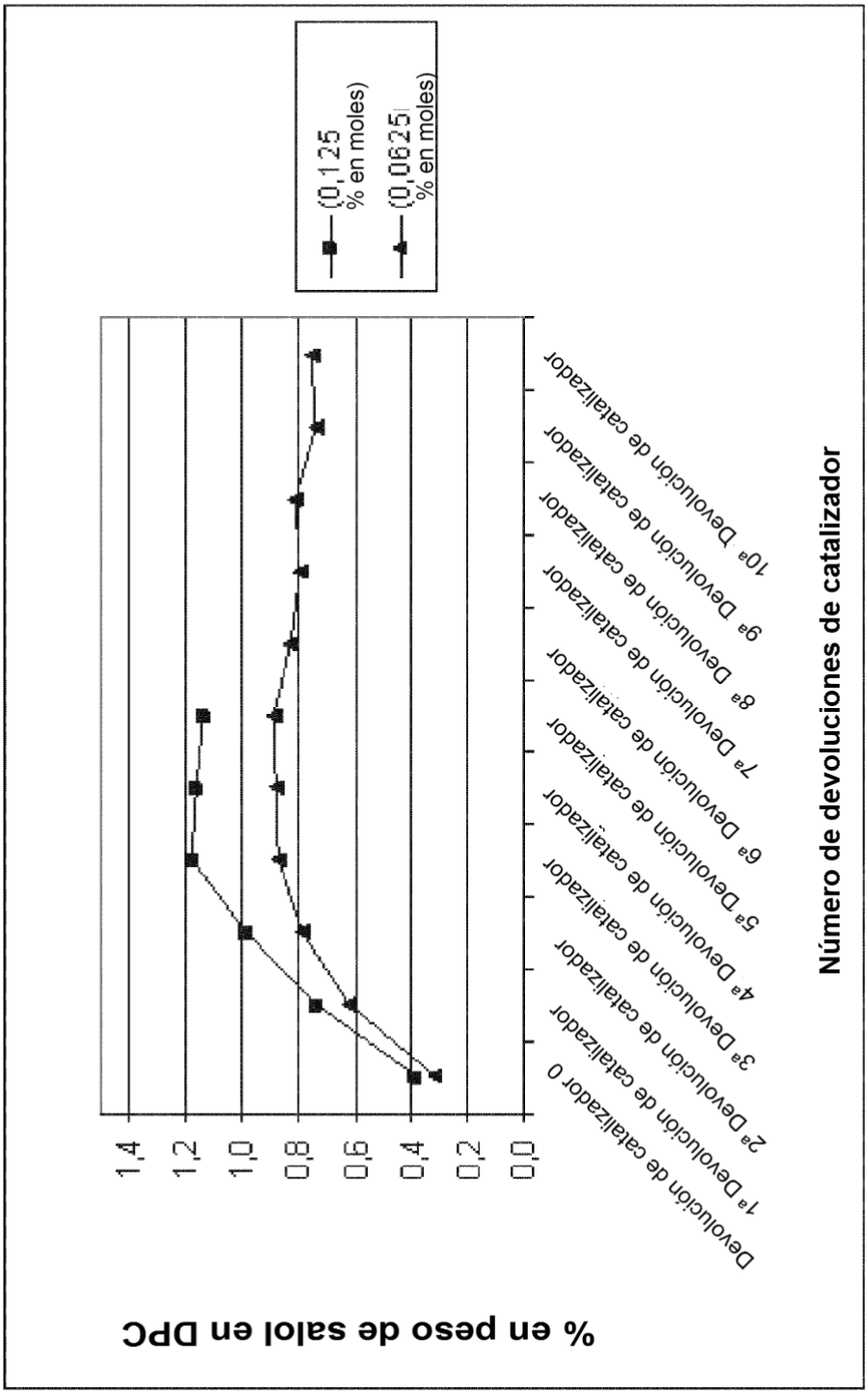

% en peso de salol en DPC
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
Devolución de catalizador 0
1ª Devolución de catalizador
2ª Devolución de catalizador
3ª Devolución de catalizador
4ª Devolución de catalizador
5ª Devolución de catalizador
6ª Devolución de catalizador
7ª Devolución de catalizador
8ª Devolución de catalizador
9ª Devolución de catalizador
10ª Devolución de catalizador
Número de devoluciones de catalizador
(0,125 % en moles)
(0,0625 % en moles)

Fig. 2

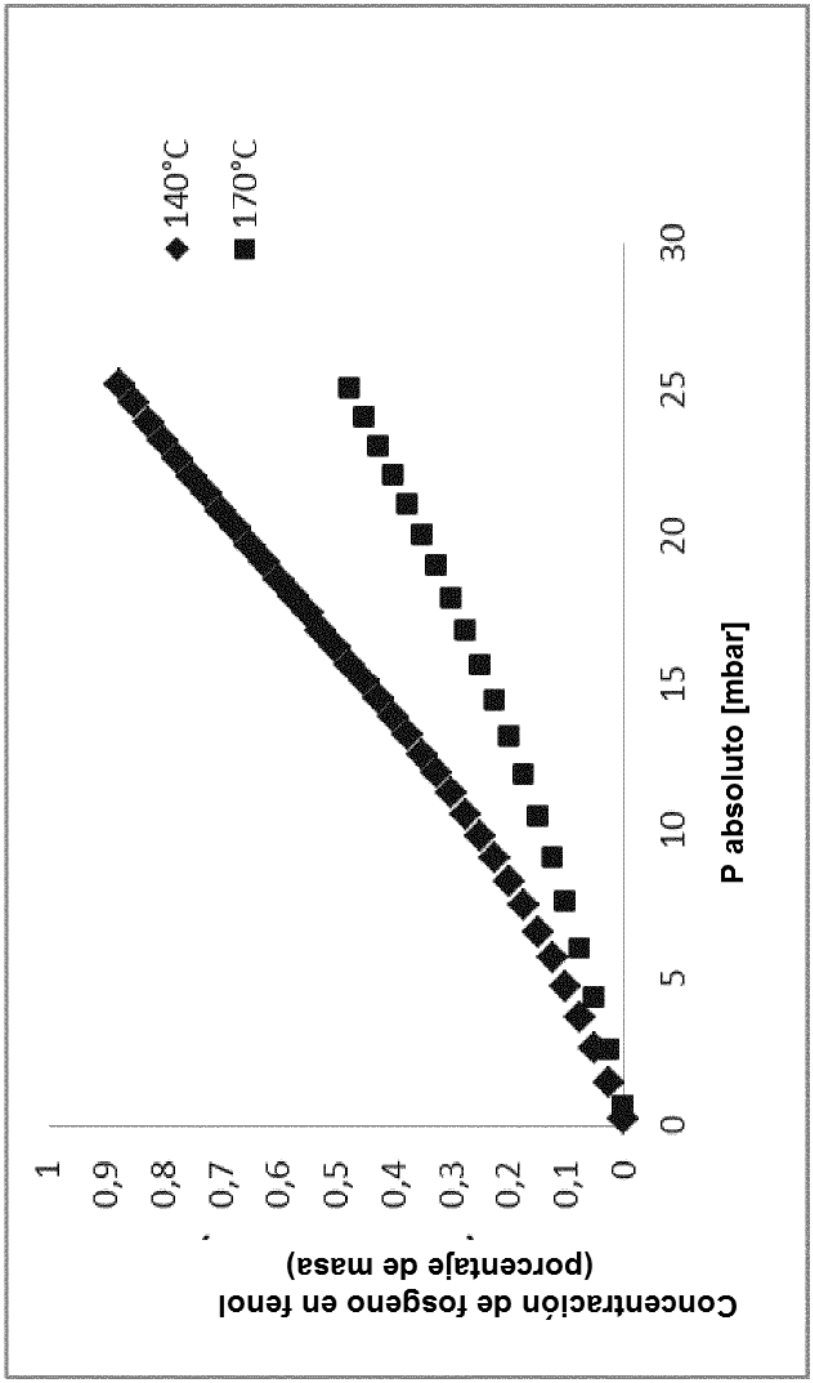

Concentración de fosgeno en fenol
(porcentaje de masa)
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
5
10
15
20
25
30
P absoluto [mbar]
140°C
170°C

Fig. 3

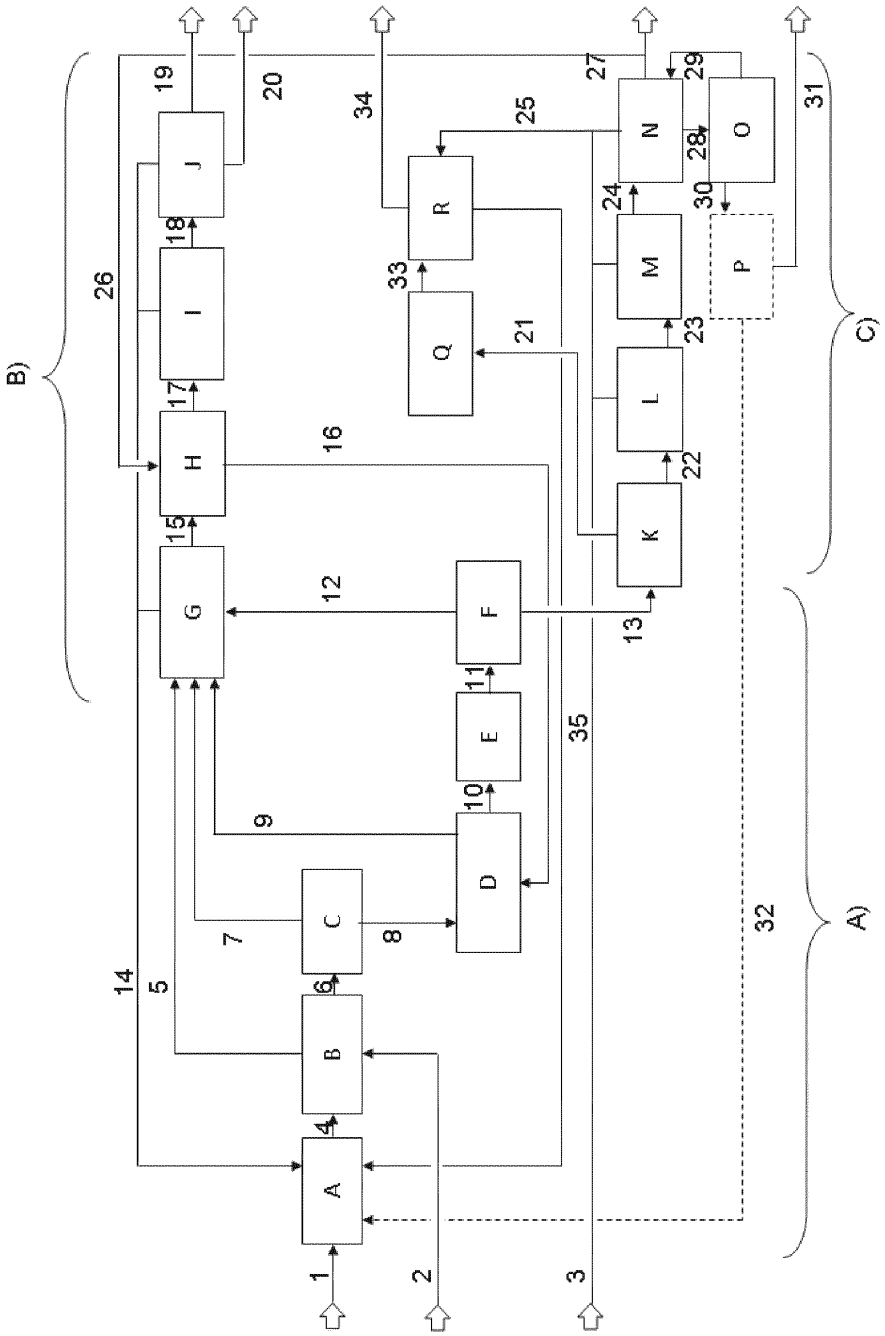

A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
A)
B)
C)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35

Fig. 4

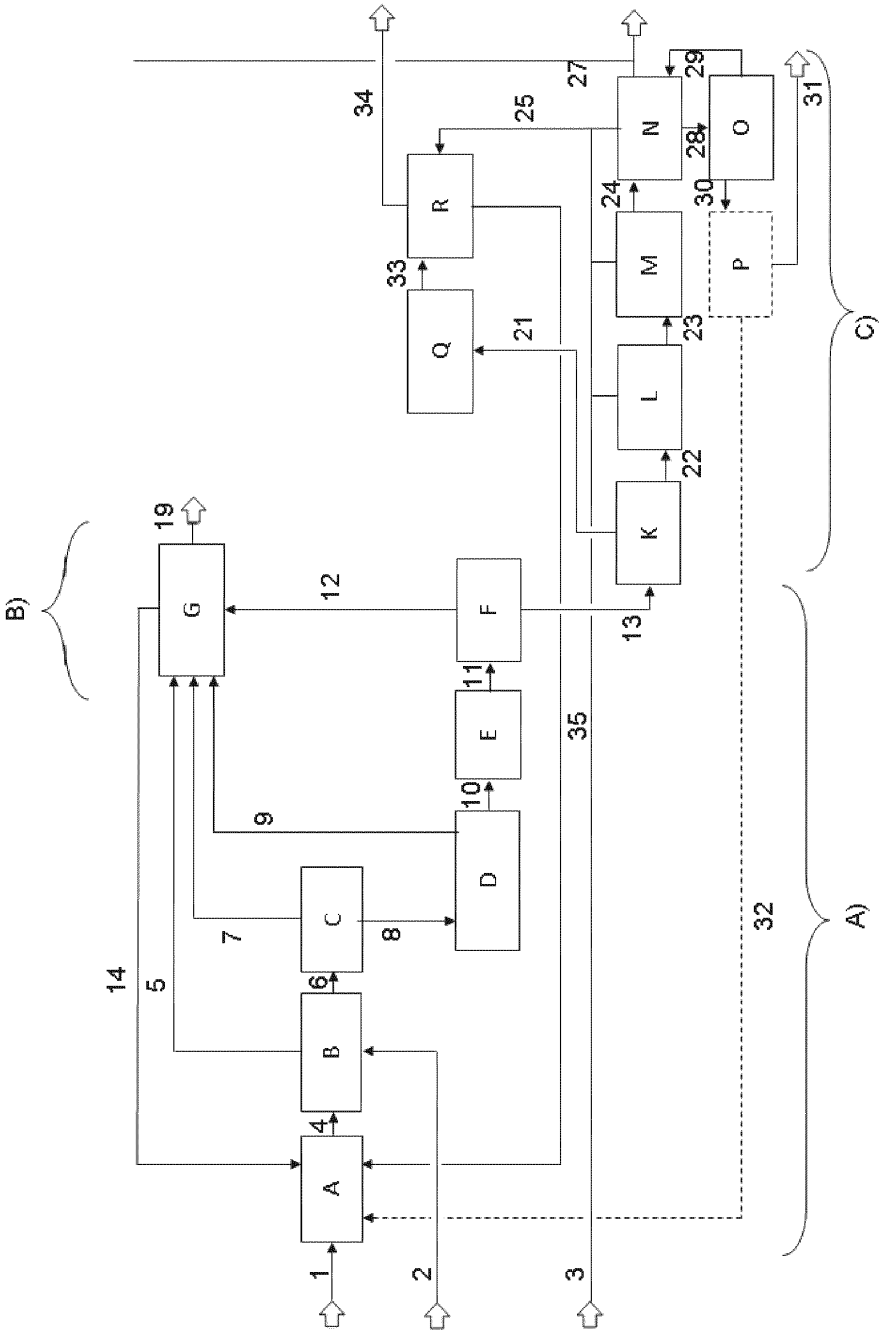

A
B
C
D
E
F
G
K
L
M
N
O
P
Q
R
A)
B)
C)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
19
21
22
23
24
25
27
28
29
30
31
32
33
34
35

Fig. 5.a

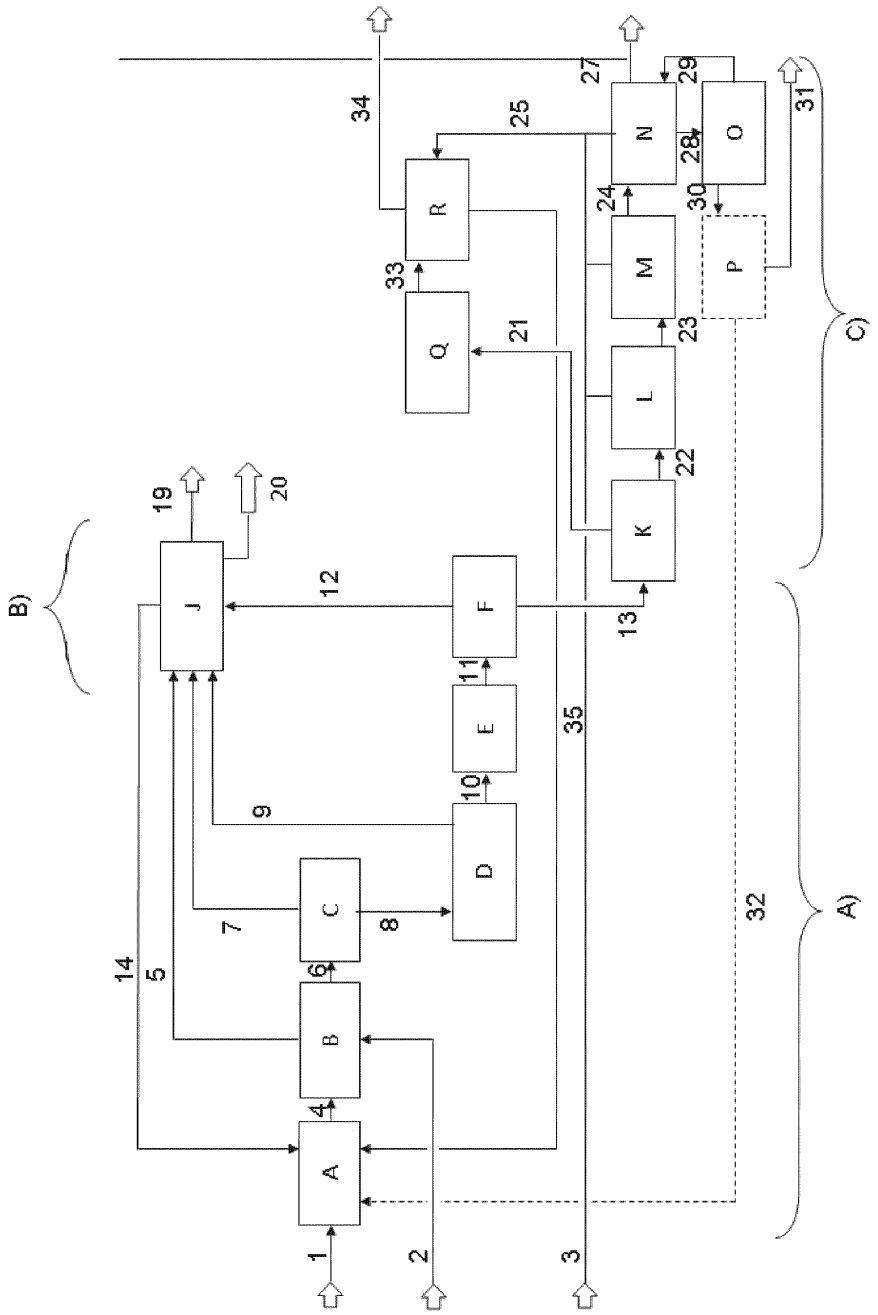

A
B
C
D
E
F
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
A)
B)
C)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
19
20
21
22
23
24
25
27
28
29
30
31
32
33
34
35

Fig. 5.b

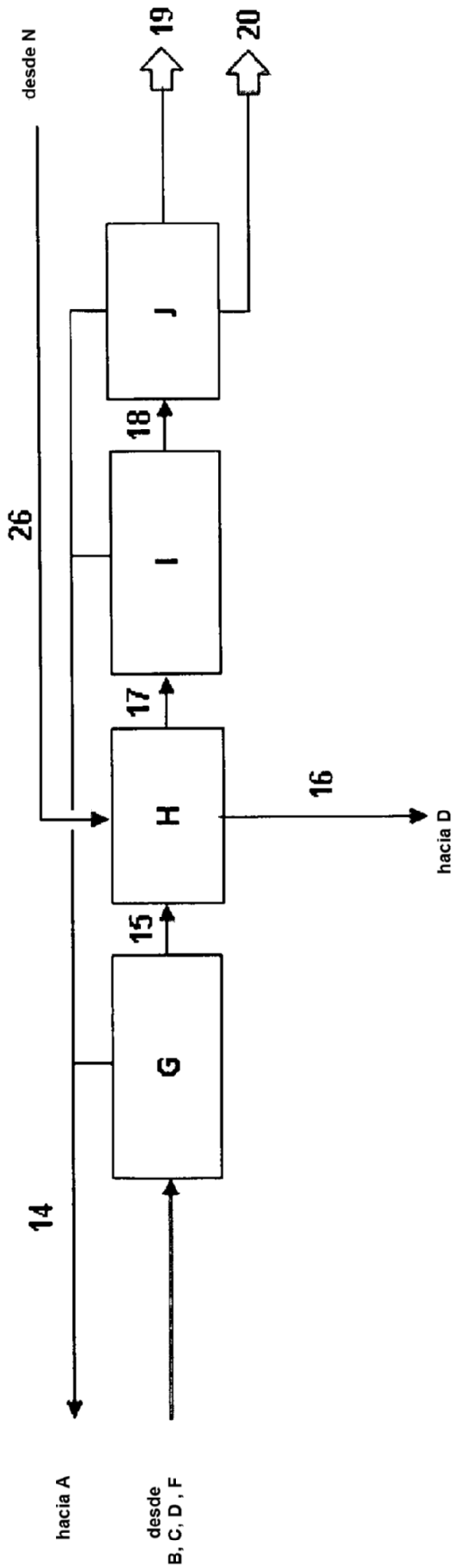


Fig. 5.c

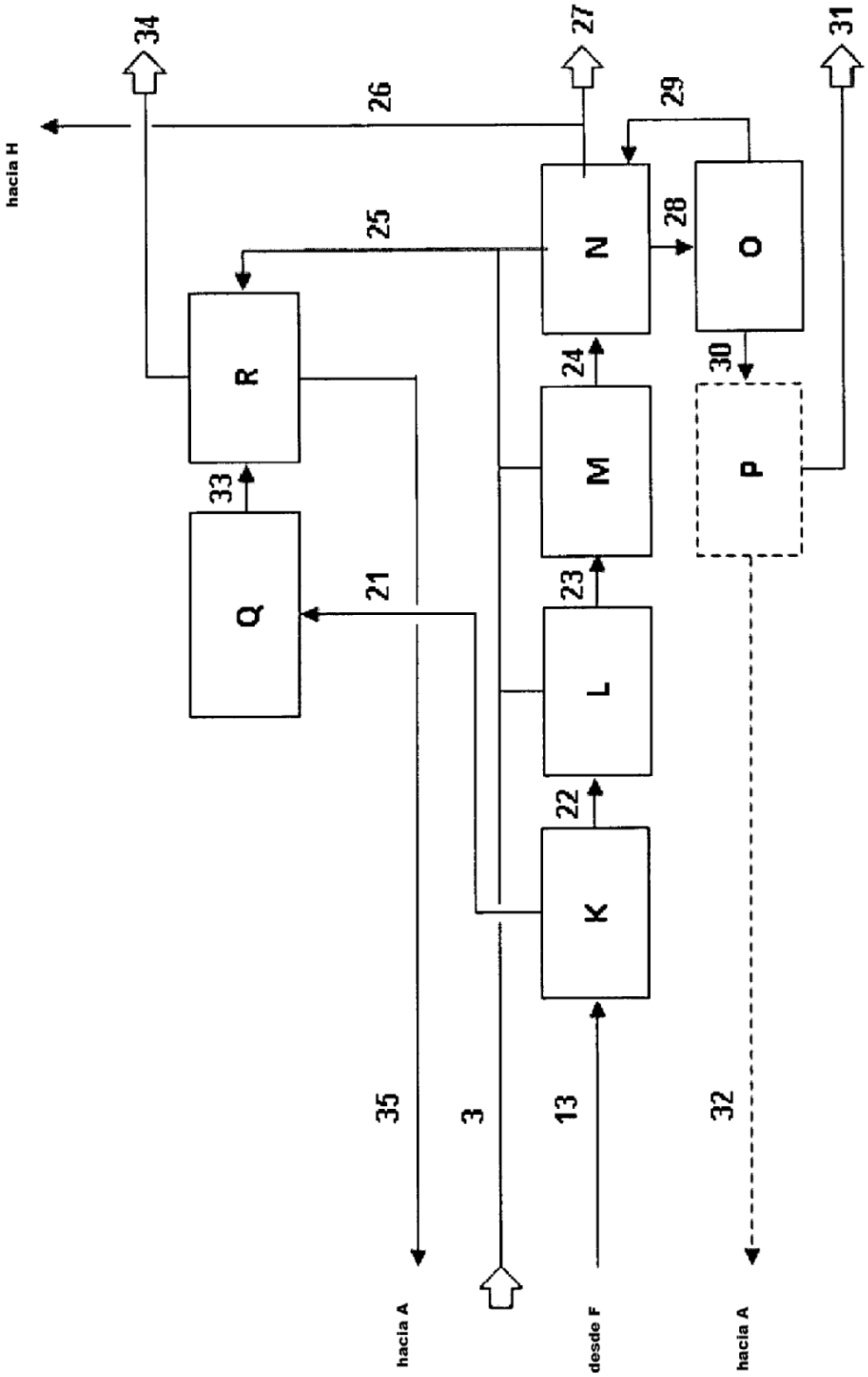

hacia H
34
26
27
29
31
25
N
28
O
R
24
30
M
P
33
Q
21
23
L
22
K
35
3
13
32
hacia A
desde F
hacia A

Fig. 6.